




EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG


 Anmeldenummer: 89810543.2



 Anmeldetag: 18.07.89



 Int. Cl.⁵: **C 07 D 213/61**
A 01 N 43/40, C 07 D 213/50,
C 07 D 213/70,
C 07 D 213/71,
C 07 D 213/65,
C 07 D 213/85,
C 07 D 213/78, C 07 D 213/79


 Priorität: 25.07.88 CH 2825/89 05.01.89 CH 29/89



 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 31.01.90 Patentblatt 90/05

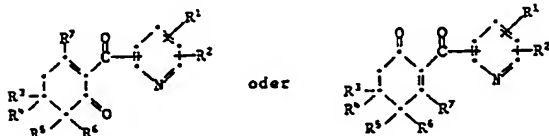

 Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE


 Anmelder: CIBA-GEIGY AG
 Klybeckstrasse 141
 CH-4002 Basel (CH)


 Erfinder: Brunner, Hans-Georg, Dr.
 Wannenstrasse 14
 CH-4415 Lausen (CH)


 Neue Herbizide.


 Die Erfindung betrifft neue, herbizid wirksame Cyclohexandione der Formel I oder I'



worin

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff; Halogen; Nitro; Cyano; C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkoxy; C₁-C₄-Alkyl-S(O)_n; COR⁸; C₁-C₄-Halogenalkoxy; oder C₁-C₄-Halogenalkyl; R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl; oder gegebenenfalls bis zu dreifach gleich oder verschieden durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-S(O)_n, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl-S(O)_n oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl; R⁶ Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl; oder Cyano;

R⁷ OH; oder O[⊖]M[⊕];
 R⁸ OH; C₁-C₄-Alkoxy; NH₂; C₁-C₄-Alkylamino; oder di-C₁-C₄-Alkylamino;
 n 0, 1 oder 2;
 M[⊕] ein Kationenäquivalent eines Metallions oder eines gegebenenfalls bis zu dreifach durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl-, oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl-gruppen substituierten Ammoniumions
 bedeutet, herbizide Mittel, Verfahren zur Herstellung neuer Verbindungen sowie neue Zwischenprodukte und deren Herstellung.

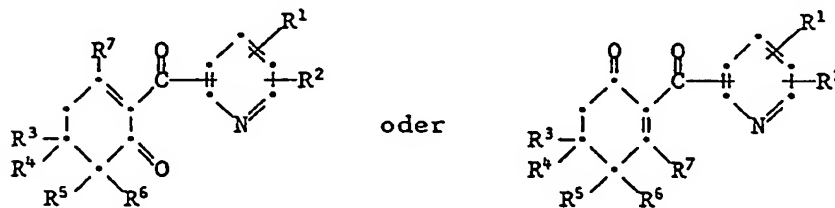
Beschreibung

Neue Herbizide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Cyclohexandione mit herbizider Wirkung, agrochemische Mittel, die diese Cyclohexandione enthalten, deren Verwendung zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums sowie Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Verbindungen. Ferner betrifft die Erfindung auch neue Zwischenprodukte und Verfahren zu deren Herstellung.

Es sind bereits zahlreiche substituierte Cyclohexan-1,3-dione mit herbizider Wirkung bekannt geworden. Diese Verbindungen befriedigen nicht immer im Hinblick auf Wirkungsstärke, Wirkdauer, Selektivität und Anwendbarkeit. Demgegenüber wurde überraschenderweise gefunden, dass die neuen Cyclohexan-1,3-dione der allgemeinen Formel I bzw. I' gut herbizid wirksam sind.

Die Erfindung betrifft die neuen Cyclohexan-1,3-dione der Formel I oder I'



worin

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff; Halogen; Nitro; Cyano; C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkoxy; C₁-C₄-Alkyl-S(O)_n; COR⁸; C₁-C₄-Halogenalkoxy; oder C₁-C₄-Halogenalkyl;

R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl; oder gegebenenfalls bis zu dreifach gleich oder verschieden durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-S(O)_n, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl-S(O)_n oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl;

R⁶ Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl; oder Cyano;

R⁷ OH; oder O[⊖]M[⊕];

R⁸ OH; C₁-C₄-Alkoxy; NH₂; C₁-C₄-Alkylamino; oder di-C₁-C₄-Alkylamino;

n 0, 1 oder 2;

M[⊕] ein Kationenäquivalent eines Metallions oder eines gegebenenfalls bis zu dreifach durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl-, oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl-gruppen substituierten Ammoniumions bedeutet.

In den in dieser Beschreibung verwendeten Definitionen umfassen die angegebenen generischen Begriffe, sowie die durch Kombination einzelner Unterbegriffe erhältlichen Substituenten, beispielsweise die folgenden spezifischen Einzelsubstituenten, wobei diese Aufzählung keine Einschränkung der Erfindung darstellt: Alkyl: Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sek-Butyl, i-Butyl und tert-Butyl; vorzugsweise Methyl, Ethyl und i-Propyl.

Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod; vorzugsweise Fluor, Chlor und Brom; besonders bevorzugt (für R¹ und R²) Fluor und Chlor und Brom.

Halogenalkyl: Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl und 2,2,2-Trichlorethyl; vorzugsweise Trichlormethyl, Difluorchlormethyl und Dichlorfluormethyl.

Alkoxy: Methoxy, Ethoxy, Propyloxy, i-Propyloxy, n-Butyloxy, i-Butyloxy, s-Butyloxy und t-Butyloxy; vorzugsweise Methoxy.

Halogenalkoxy: Fluormethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy, 2-Fluorethoxy, 2-Chlorethoxy und 2,2,2-Trichlorethoxy; vorzugsweise Difluormethoxy, 2-Chlorethoxy und Trifluormethoxy.

Alkoxycarbonyl: Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, 4-Propyloxycarbonyl, i-Propyloxycarbonyl und n-Butyloxycarbonyl; vorzugsweise Methoxycarbonyl und Ethoxycarbonyl.

Alkylthio: Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio oder t-Butylthio; vorzugsweise Methylthio und Ethylthio.

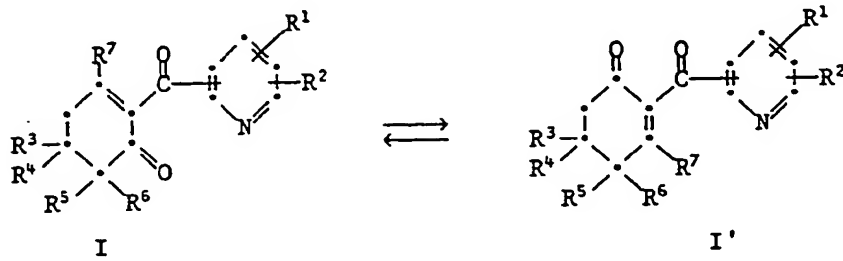
Alkylsulfinyl: Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n-Propylsulfinyl, i-Propylsulfinyl, n-Butylsulfinyl, sec-Butylsulfinyl, i-Butylsulfinyl; vorzugsweise Methylsulfinyl und Ethylsulfinyl.

Alkylsulfonyl: Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n-Propylsulfonyl, i-Propylsulfonyl, n-Butylsulfonyl, sec-Butylsulfonyl, i-Butylsulfonyl; vorzugsweise Methyl- und Ethylsulfonyl.

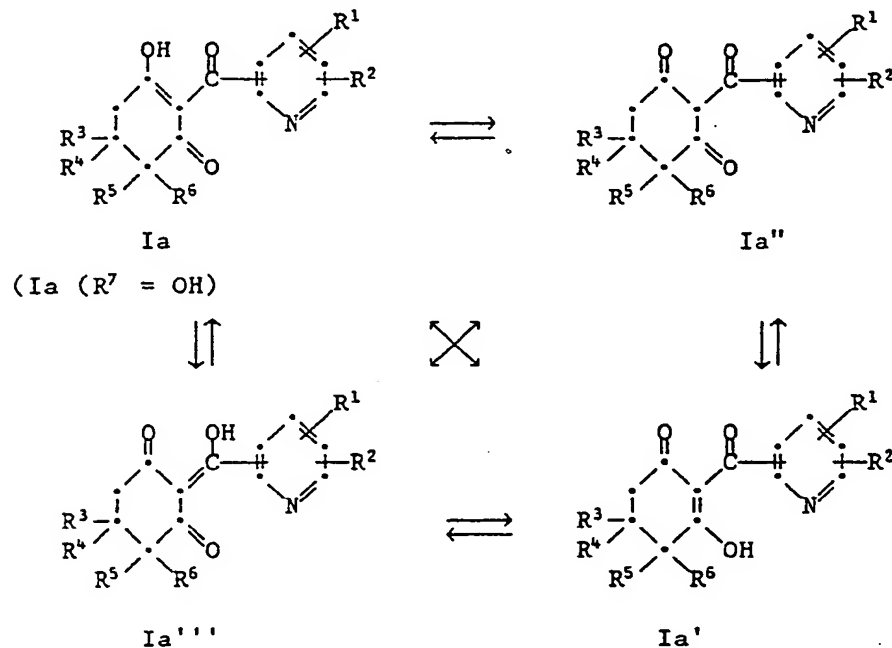
Im Hinblick auf ihre chemische Struktur können die Verbindungen der Formel I als in Position 2 acylierte 1,3-Cyclohexandione angesehen werden. Von dieser Grundstruktur sind zahlreiche tautomere Formen ableitbar. Die Erfindung umfasst sämtliche Tautomere.

Die jeweils durch ein Semikolon voneinander abgetrennten Einzelbedeutungen der Substituenten R¹ bis R⁷ sind als Untergruppen dieser Substituenten anzusehen. Die Erfindung umfasst auch die durch Streichung einer oder mehrerer dieser Untergruppen erhältlichen Definitionen der Verbindungen der Formel I.

Die Verbindungen der Formel I und I' liegen in einem Gleichgewicht beider Formen gemäss nachstehender Gleichung vor:



Im Falle der Hydroxyverbindungen ($R^7 = OH$) kann neben den drei Enolformen Ia, Ia''' bzw. Ia' auch die Triketoform Ia'' gemäss nachstehendem Tautomeriegleichgewicht auftreten:

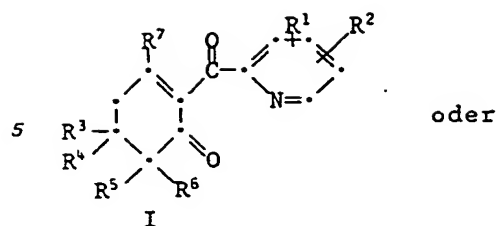


Die Erfindung umfasst sämtliche aus der Grundstruktur I bzw. I' herleitbaren tautomeren Strukturen und deren Salze ($R^7 = O^{\ominus}M^{\oplus}$).

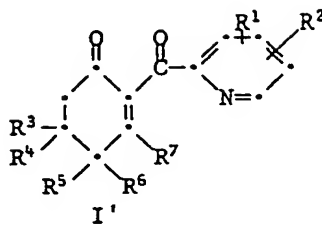
Darüber hinaus können die Verbindungen der Formel I bzw. I' (insbesondere durch die Reste R^3 bis R^6 am Cyclohexansystem) unsymmetrisch substituiert sein. Die Erfindung umfasst sowohl das Racemat als auch die angereicherten und optisch reinen Formen der jeweiligen Stereoisomeren.

Die unsymmetrisch substituierten Verbindungen der Formel I fallen, sofern nicht chirale Edukte verwendet werden, im allgemeinen bei den in dieser Anmeldung beschriebenen Verfahren als Racemate an. Die Stereoisomeren können sodann nach an sich bekannten Methoden, wie etwa fraktionierter Kristallisation nach Salzbildung mit optisch reinen Basen, Säuren oder Metallkomplexen, oder aber durch chromatographische Verfahren aufgrund physikochemischer Eigenschaften aufgetrennt werden.

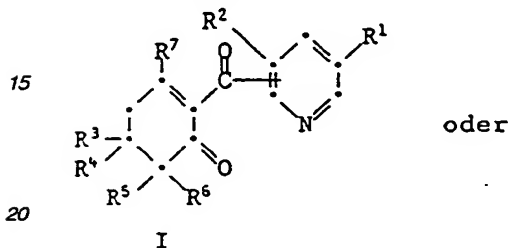
Sowohl das Racemat als auch die stereoisomeren Formen werden von der Erfindung umfasst. Hervorzuheben sind die Verbindungen der Formel I oder I'



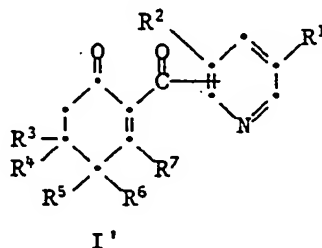
oder



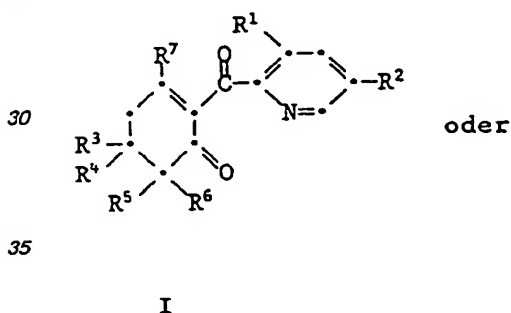
10 worin der Pyridincarbonylrest über die Position 2 des Pyridinsystems gebunden ist.
Hervorzuheben sind weiterhin die Verbindungen der Formel I oder I'



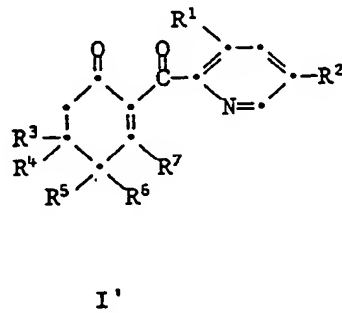
oder



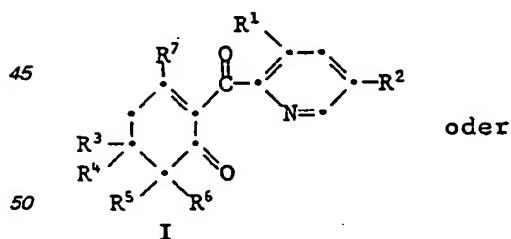
20 worin die Reste R¹ und R² in den Positionen 3 und 5 des Pyridinsystems gebunden sind.
Bevorzugt sind die Verbindungen der Formel I oder I'



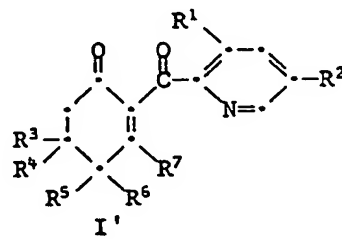
oder



30 worin die Reste R¹ und R² in den Positionen 3 und 5 des Pyridinringes und das Pyridincarbonylsystem über die
Position 2 des Pyridinringes gebunden sind.
Insbesondere bevorzugt sind die Verbindungen der Formel I oder I'



oder



40 worin

R¹ Wasserstoff; Halogen; Nitro; Cyano; C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkoxy; C₁-C₄-Alkyl-S(O)_n; COR⁸; C₁-C₄-Halo-
genalkoxy; oder C₁-C₄-Halogenalkyl;

R² Wasserstoff; Halogen; Nitro; Cyano; C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkoxy; C₁-C₄-Halogenalkoxy; C₁-C₄-Alkyl-
S(O)_n; oder C₁-C₄-Halogenalkyl;

R³, R⁴ und R⁵, unabhängig voneinander; Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl; oder gegebenenfalls bis zu dreifach gleich
oder verschieden durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-S(O)_n, C₁-C₄-Halo-
genalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl-S(O)_n oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl;

R⁶ Wasserstoff; C₁-C₄-Alkoxy; oder Cyano;

R⁷ OH; oder O[⊖]M[⊕]

R⁸ OH; C₁-C₄-Alkoxy; NH₂; C₁-C₄-Alkylamino; oder di-C₁-C₄-Alkylamino;

n 0, 1 oder 2;

M[⊕] ein Kationenäquivalent eines Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumions; Mono-C₁-C₄-alkylammonium;

Di-C₁-C₄-alkylammonium-; Tri-C₁-C₄-alkylammonium-; oder Triethanolammoniumions;
bedeutet.

Besonders hervorzuheben sind bei den vorgenannten Verbindungen der Formel I oder I' im Umfang der breitesten generischen Bedeutung wie auch bei den hervorgehobenen, bevorzugten und besonders generischen Definitionen jeweils nachstehend genannte Untergruppen:

a) Verbindungen der Formel I oder I', in denen mindestens einer der Reste R³ bis R⁶ Wasserstoff bedeutet,

b) Verbindungen der Formel I oder I', in denen mindestens zwei der Reste R³ bis R⁶ Wasserstoff bedeuten,

c) Verbindungen der Formel I oder I', in denen R⁶ Cyan und R⁵ Wasserstoff bedeutet,

d) Verbindungen der Formel I oder I', in denen R⁶ Cyan, R⁵ Wasserstoff und R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet,

e) Verbindungen der Formel I oder I' in denen R⁶ C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl bedeutet,

f) Verbindungen der Formel I oder I', in denen R⁷ OH bedeutet,

g) Verbindungen der Formel I oder I', in denen R⁷ O[⊖]M[⊕] bedeutet,

h) Verbindungen der Formel I oder I', in denen R¹ Wasserstoff, Chlor, Fluor, Nitro, Trifluormethyl, Methoxy, Brom, Methylthio, Methylsulfonyl, Carboxy, Trichlormethyl oder Methyl bedeutet,

i) Verbindungen der Formel I und I', in denen R² Wasserstoff, Chlor, Nitro, Methylthio, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl, Methyl, Fluor, Trifluormethyl oder Trichlormethyl bedeutet.

Insbesondere sind hervorzuheben Kombinationen der Untergruppen a) bis e) mit h) und i) sowohl als freie Säure (Gruppe f)) als auch als Salze (Gruppe g)).

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel I oder I' worin

R¹ Wasserstoff; Fluor; Chlor; Brom; Nitro; Cyano; Methyl; Trifluormethyl; Trichlormethyl; Methoxy; Methylthio; Methylsulfinyl; Methylsulfonyl Carboxy; Carbamoyl; Methoxycarbonyl; oder Ethoxycarbonyl;
R² Wasserstoff; Fluor; Chlor; Nitro; Trifluormethyl; Trichlormethyl; Methylthio; Methylsulfinyl; oder Methylsulfonyl;

R³ Wasserstoff; C₁-C₃-Alkyl, Phenyl; Benzyl; oder Chlorphenyl;

R⁴ Wasserstoff; oder Methyl;

R⁵ Wasserstoff; oder Methyl;

R⁶ Wasserstoff; Cyan; Methyl; oder C₁-C₂-Alkoxy-carbonyl;

R⁷ OH; oder O[⊖]M[⊕]

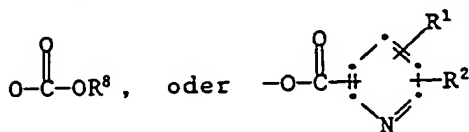
M[⊕] ein Kationenäquivalent des Natrium-, Lithium-, Calcium-, Trimethylammonium- oder Triethanolammoniumions bedeuten.

Als Einzelverbindungen zu nennen sind 2-(3-Chlor-5-trifluormethyl-pyridin-2-yl-carbonyl)-cyclohex-1-en-1-ol-3-on

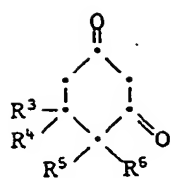
und 2-(3-Chlor-5-methylsulfonyl-pyridin-2-yl-carbonyl)-cyclohex-1-en-1-ol-3-on.

Die Verbindungen der Formel Ia oder Ia', worin die Reste R¹ bis R⁶ wie zuvor definiert sind und R⁷ OH bedeutet können hergestellt werden durch

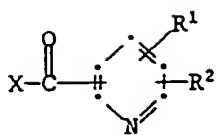
a) Umsetzung von Cyclohexandionen der Formel II, worin die Reste R³ bis R⁶ wie zuvor definiert sind, mit einem Pyridin der Formel III, worin R¹ und R² wie zuvor definiert sind und X Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom, den Rest



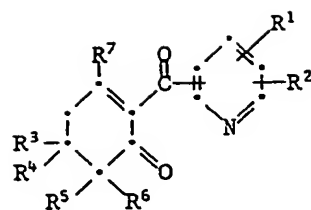
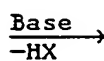
und R⁸ C₁-C₄-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet, in Gegenwart einer Base umgesetzt



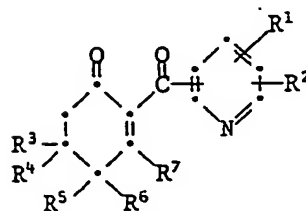
II



III

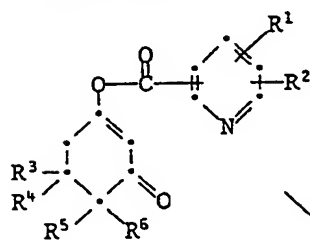
Ia ($R^7 = \text{OH}$)

oder

Ia' ($R^7 = \text{OH}$)

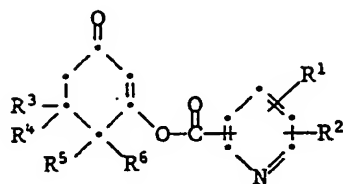
oder

b) thermische Umlagerung eines Esters der Formel IV oder IV', worin die Reste R^1 bis R^6 wie zuvor definiert sind

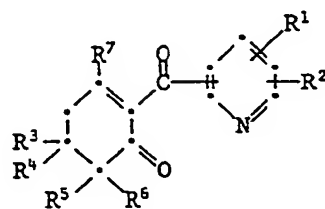


IV

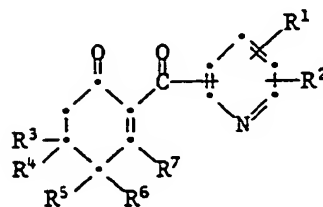
oder



IV'

Ia ($R^7 = \text{OH}$)

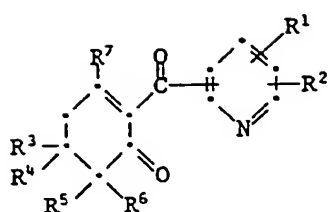
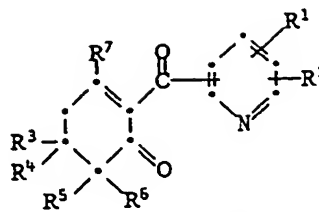
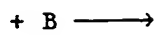
oder

Ia' ($R^7 = \text{OH}$)

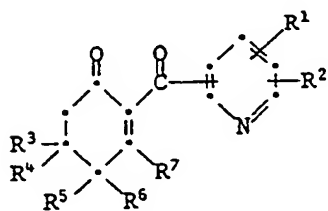
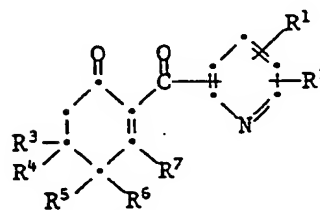
vorzugsweise in Gegenwart von Cyanid.

Die Salze der Formel Ib bzw. Ib', worin die Reste R^1 bis R^6 wie zuvor definiert sind, und $R^7 \text{O}^\ominus\text{M}^\oplus$ bedeutet, können hergestellt werden durch

c) Umsetzung eines Cyclohexandions Ia oder Ia', worin R^1 bis R^6 wie zuvor definiert sind, und $R^7 \text{OH}$ bedeutet mit einer Base V, worin $\text{B} \text{OH}^\ominus\text{M}^\oplus$ bedeutet und M^\oplus wie zuvor definiert ist

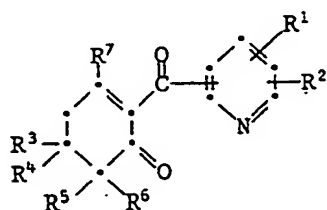
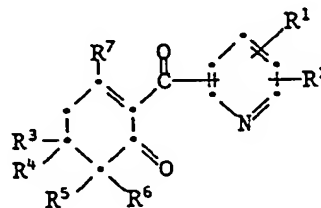
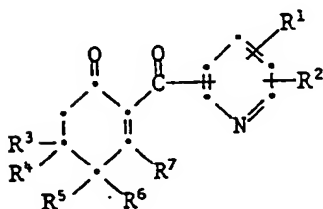
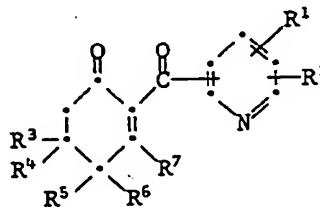
Ia ($R^7 = OH$)Ib ($R^7 = O^{\ominus}M^{\oplus}$)

oder

Ia' ($R^7 = OH$)Ib' ($R^7 = O^{\ominus}M^{\oplus}$)

Die Ester der Formel IV bzw. IV' sind wertvolle Zwischenverbindungen zur Herstellung der herbiziden Endprodukte Ia bzw. Ia' gemäss Verfahrensvariante b). Die Erfindung betrifft somit auch die neuen Ester IV oder IV'. Die Ester IV oder IV' können aber auch als Nebenprodukte bei der Acylierung gemäss Verfahrensvariante a) entstehen.

d) Weiterhin können die Verbindungen der Formel Ic oder Ic' worin einer oder mehrere der Reste R^1 bis R^6 für C_1 - C_4 -Alkyl-S(O) $_n$ mit $n = 1$ oder 2 steht, und die übrigen Reste wie zuvor definiert sind, hergestellt werden durch Oxidation eines Thioethers der Formel Id oder Id', worin der zu oxidierende Rest aus der Gruppe R^1 bis R^6 C_1 - C_4 -Alkyl-S(O) $_n$ mit $n = 0$ bedeutet und die übrigen Reste wie zuvor definiert sind

Id (Thioether mit $n = 0$)OxidationIc (Sulfinyl- oder Sulfonylverbindung mit $n = 1$ oder 2)Id' (Thioether mit $n = 0$)Ic' (Sulfinyl- oder Sulfonylverbindung mit $n = 1$ oder 2)

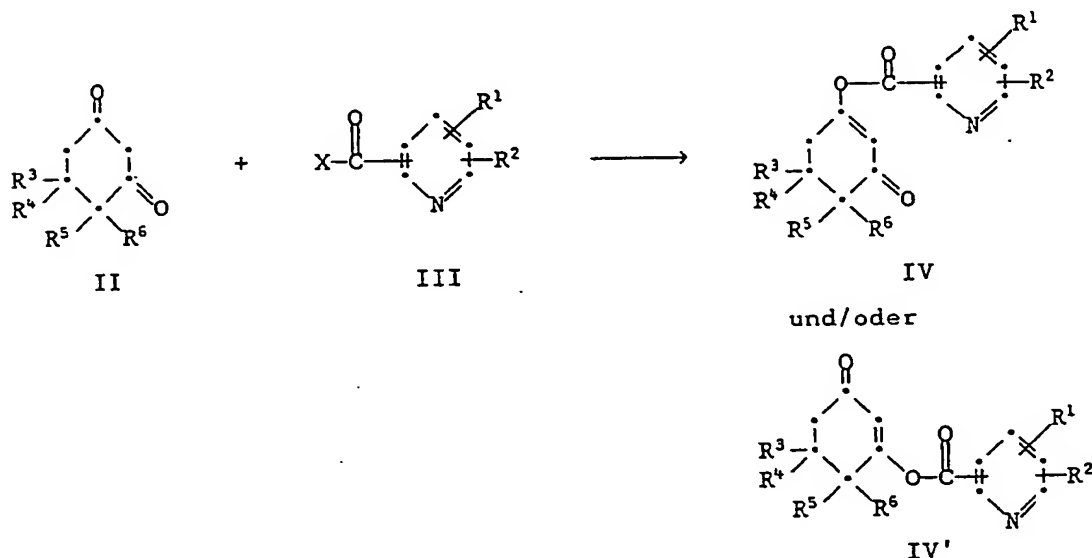
Derartige Oxidationen sind dem Fachmann geläufig (z.B. Methodicum Chemicum, Ed. F. Korte, 9. Thieme Verlag Stuttgart 1976, Bd. 7 Seiten 696-698 und die dort genannten Literaturstellen für die Oxidation zu

Sulfonen und Bd. 7, Seiten 751-755 und die dort genannte Literatur für die Oxidation zu Sulfonen).
 Bevorzugt ist die Oxidation mit H_2O_2 und mit Persäuren, insbesondere mit 3-Chlorperbenzoesäure.
 Durch geeignete Wahl von Basen, Lösungsmittel sowie weiterer Reaktionsparameter, wie Temperatur, Konzentration etc. kann die O-Acylierung gemäss nachstehendem Schema zur Hauptreaktion werden:

5

10

15



20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Bei der C-Acylierung gemäss Verfahrensvariante a) hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Umsetzung in Gegenwart geringer Mengen von Cyanid zu arbeiten. Eine geringe Cyanidkonzentration kann beispielsweise durch die Zugabe von Acetoncyanhydrin sichergestellt werden.

Die Umlagerung der Ester IV bzw. IV' kann ebenfalls in vorteilhafter Weise unter Einwirkung von Cyanidionen sowie in Gegenwart einer Base erfolgen.

Obwohl die als Reaktion a) skizzierte Synthese der Verbindungen der Formel Ia bzw. Ia' ein Verfahren beschreibt, mit welchem prinzipiell sämtliche von Formel Ia bzw. Ia' umfassten Verbindungen herstellbar sind, kann es aus ökonomischen oder verfahrenstechnischen Gründen sinnvoll sein, bestimmte Verbindungen der Formel Ia bzw. Ia' in andere, von Formel I bzw. I' umfasste Derivate, zu überführen. Beispiele für derartige Umwandlungen sind, neben der Reaktion c) und d), zum Beispiel Verfahren, bei denen R^6 für Ester-, Halogen- oder Cyanoradikal steht. Diese Radikale können analog zu den nachstehend in Schema 1 gezeigten Umsetzungen (IIa \rightarrow IIb, IIc oder IId) auch noch auf der Stufe der Verbindungen der Formel I durchgeführt werden. Derartige Derivatisierungsreaktionen sind dem Fachman geläufig.

Mit Vorteil führt man die obigen Umsetzungen in einem reaktionsinerten Lösungsmittel aus. Dabei kommen als inerte Lösungsmittel, Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol oder Xylol; Ether, wie Diethylether, Methylisopropylether, Glyme, Diglyme; cyclische Ether, wie Tetrahydrofuran und Dioxan; Ketone, wie Aceton, Methylcyclohexanon; Amide, wie Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; oder chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan oder Tetrachlorethan, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Propanol, Butanol etc. in Betracht.

Auch können mit Vorteil in einigen Fällen Lösungsmittelgemische als organische Lösungsmittel in Mischung mit Wasser Verwendung finden.

Die Reaktionstemperatur kann in weiten Grenzen variiert werden. Geeignete Reaktionstemperaturen liegen beispielsweise zwischen $-20^\circ C$ und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches. Vorzugsweise wird die Umsetzung bei einer Temperatur zwischen $0^\circ C$ und $100^\circ C$ durchgeführt.

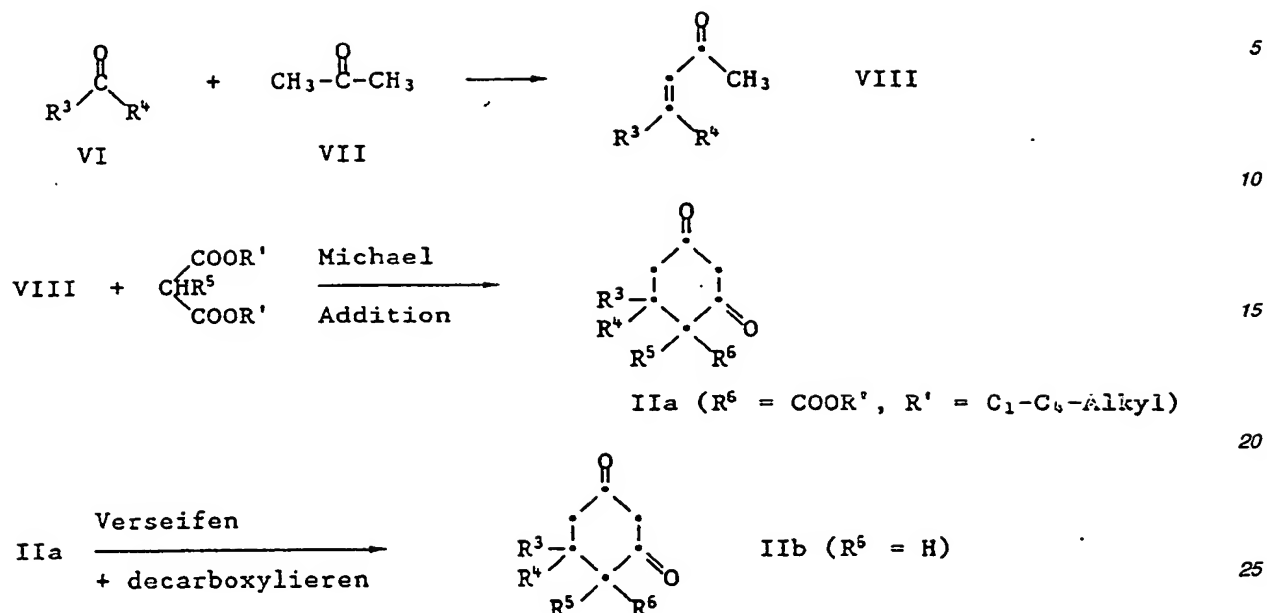
Im Fall der Reaktionen a) und b) ist es vorteilhaft unter Basenzusatz zu arbeiten. Geeignete Basen sind u.a. Natrium-, Kalium- und Calciumhydroxid, Alkali- und Erdalkalicarbonate, Amine, wie etwa Triethylamin oder Heterocyclen, wie Pyridin, 4-Dimethylaminopyridin, DABCO sowie Alkalimetallhydride.

Die Reaktion a) und b) können auch vorteilhaft unter Phasentransfer-Bedingungen in Zweiphasensystemen durchgeführt werden. Derartige Reaktionen sind dem Fachman geläufig (z.B. beschrieben in Dehmlow und Dehmlow, Phase Transfer Catalysis, Verlag Chemie, Weinheim 1983; W.E. Keller, Phase Transfer Reactions Vol. 1 und Vol. 2, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1986, 1987).

Die Cyclohexandione der Formel II sind entweder bekannt oder sie können analog zu literaturbekannten Verfahren hergestellt werden.

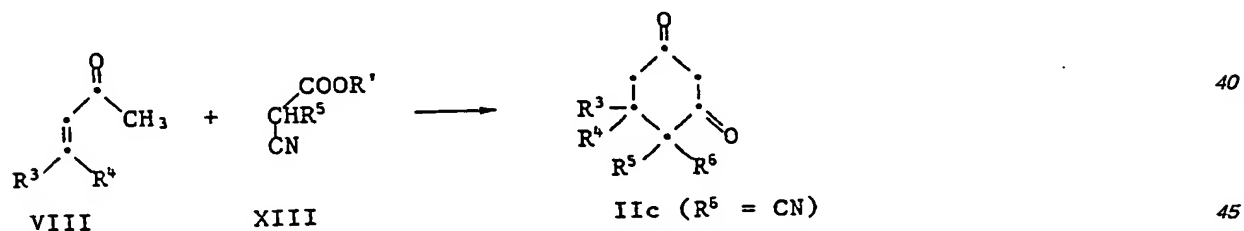
Einen generellen Zugang zu den Cyclohexandionen II ermöglicht nachstehende Malonestersynthese, in der zunächst gemäss nachstehendem Schema aus einem Aldehyd oder Keton VI und Aceton die spezifisch substituierten Cyclohexandione IIa, IIb oder IIc herstellbar;

Schema 1



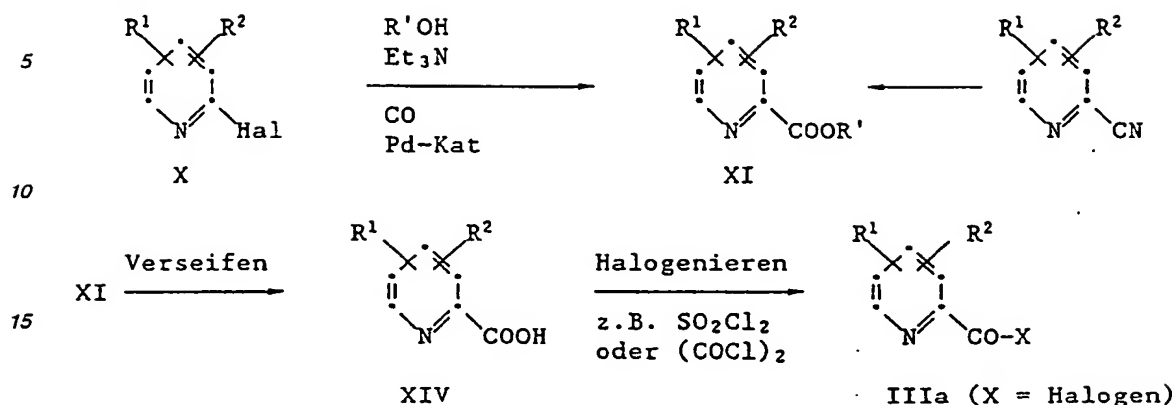
Die Verbindungen der Formel IIc, in denen die Reste R³ bis R⁵ wie zuvor definiert sind und R⁶ Cyan bedeutet, können in Abwandlung des Reaktionsschema 1 durch Michael-Addition von Cyansigsäureester XIII, worin R⁵ wie zuvor definiert ist und R' C₁-C₄-Alkyl bedeutet an das Keton VIII, worin R³ und R⁴ wie zuvor definiert sind, hergestellt werden.

Schema 2



Bei den Pyridincarbonsäurederivaten III sind insbesondere die Säurechloride bevorzugt. Das Pyridin-2-carbonsäurechlorid IIIa kann in vorteilhafter Weise durch eine Pd-katalysierte Carbonylierungsreaktion gemäss nachstehendem Reaktionsschema 3 hergestellt werden:

Schema 3



In obigem Schema ist Hal Halogen (in erster Linie Chlor); R' C₁-C₄-Alkyl und Pd-Kat ist vorzugsweise PdCl₂(TPP)₂ ein Triphenylphosphinkomplex des Palladiums.

Die in Schema 3 genannten Picolinsäurederivate XI, IIIa und XIV sind wertvolle Zwischenprodukte für die Synthese der erfindungsgemässen Cyclohexandione I. Zum überwiegenden Teil sind diese Verbindungen neu. Die Erfindung betrifft somit auch die neuen Picolinsäurederivate der Formel XV



worin

Y OH; C₁-C₄-Alkoxy; oder Halogen; und

R¹ und R² unabhängig voneinander Halogen, Nitro; Cyano; C₁-C₄-Halogenalkyl; C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkoxy; oder C₁-C₄-Alkyl-S(O)_n-; und

n 0; 1; oder 2;

bedeutet,

mit der Massgabe, dass wenn Y Chlor bedeutet und der Rest R¹ in Position 3 und der Rest R² in Position 5 gebunden ist,

R¹ und R² nicht beide zusammen Chlor oder beide zusammen Methyl oder wenn R¹ für Nitro steht R² nicht Methyl bedeutet.

Bevorzugt sind die Picolinsäurederivate der Formel XV',



worin

Y OH; C₁-C₄-Alkoxy; oder Halogen; und

R¹ und R² unabhängig voneinander Halogen, Nitro; Cyano; C₁-C₄-Halogenalkyl; C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkoxy; oder C₁-C₄-Alkyl-S(O)_n-; und

n 0; 1; oder 2;

bedeutet,

mit der Massgabe, dass wenn Y Chlor bedeutet, R¹ und R² nicht beide zusammen Chlor oder beide zusammen Methyl oder R¹ Nitro und R² Methyl bedeutet.

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel XV', worin

Y OH; C₁-C₄-Alkoxy; oder Halogen;

R¹ Wasserstoff; und

R² C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl; oder Cyano bedeutet.

Ebenfalls besonders bevorzugt sind die Verbindung der Formel XV', worin

Y OH; C₁-C₄-Alkoxy; oder Halogen;

R¹ C₁-C₄-Alkoxy; C₁-C₄-Halogenalkyl; oder Cyano; und

R² Wasserstoff

bedeutet.

Hervorzuheben sind bei den Verbindungen der Formel XV sowie den als bevorzugt und besonders bevorzugt genannten Verbindungen XV', die Säurechloride, das heisst diejenigen Verbindungen, in denen Y Chlor bedeutet.

Die Verbindungen der Formel I sind hochaktive Pflanzenwirkstoffe, welche sich bei geeigneten Aufwandmengen hervorragend als Selektivherbizide zur Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzenkulturen eignen. Das heisst, bei diesen Aufwandmengen zeichnen sich die Wirkstoffe der Formel I durch gute selektiv-herbizide Eigenschaft gegen Unkräuter aus. Insbesondere Getreide, wie Roggen, Gerste, Hafer, Weizen und Mais aber auch andere Kulturpflanzen, wie Hirse, Reis, Baumwolle, Zuckerrohr oder Soja oder auch Dauerkulturen (wie etwa Reben oder Plantagen) bleiben bei niedrigen Aufwandmengen praktisch ungeschädigt. Bei gesteigerten Aufwandmengen werden die Kulturpflanzen nur geringfügig in ihrem Wachstum beeinflusst. Werden sehr hohe Aufwandmengen appliziert, entfalten die Substanzen der Formel I totalherbizide Eigenschaften. Die Aufwandmengen betragen in der Regel 0,001 bis 4 kg vorzugsweise 0,005 bis 2 kg Aktiosubstanz je Hektar.

Bei hohen Aufwandmengen können die Verbindungen der Formel I auch als Totalherbizide eingesetzt werden. Sie sind insbesondere geeignet zur Unkrautbekämpfung auf Wegen, Plätzen, Geleisanlagen oder sonstiger Flächen, auf denen eine vollständige Abtötung der dort wachsenden Pflanzen gewünscht ist.

Die selektiv-herbizide Wirkung der erfindungsgemässen Verbindungen wird sowohl bei der preemergenten als auch der postemergenten Anwendung festgestellt. Diese Wirkstoffe können daher im Voraufbauverfahren und im Nachaufbauverfahren zur selektiven Unkrautbekämpfung gleichermassen mit gutem Erfolg verwendet werden.

In vorteilhafter Weise können die erfindungsgemässen Wirkstoffe oder Mittel auch auf das Vermehrungsgut der Kulturpflanze aufgebracht werden. Besonders zu erwähnen ist hier die Samenbeizung. Vermehrungsgut sind Samen, Stecklinge oder sonstige Teile der Pflanze, aus denen die Kulturpflanze gezogen werden kann. Das mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I behandelte Vermehrungsgut ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Die Erfindung betrifft auch herbizide Mittel, welche einen neuen Wirkstoff der Formel I enthalten, sowie Verfahren zur pre- und postemergenten Unkrautbekämpfung.

Die Verbindungen der Formel I werden in unveränderter Form oder vorzugsweise als Mittel zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln eingesetzt und werden daher z.B. zu Emulsionskonzentraten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten, auch Verkapselungen in z.B. polymeren Stoffen in bekannter Weise verarbeitet. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Giessen werden gleich wie die Art der Mittel den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt.

Die Formulierungen, d.h. die den Wirkstoff der Formel I und gegebenenfalls einen oder mehrere feste oder flüssige Streckmittel oder Zusatzstoff enthaltende Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, wie z.B. mit Lösungsmitteln, flüssigen festen Trägerstoffen, und gegebenenfalls oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden).

Als Lösungsmittel wie auch als Streckmittel können in Frage kommen: Aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt die Fraktionen C₈ bis C₁₂, wie z.B. Xylolgemische oder substituierte Naphthaline, Phthalsäureester wie Dibutyl- oder Dioctylphthalat, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, Alkohole und Glykole sowie deren Ether und Ester, wie Ethanol, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonomethyl- oder -ethylether Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid, sowie gegebenenfalls epoxidierte Pflanzenöle, wie epoxidiertes Kokosnussöl oder Sojaöl oder Wasser.

Als feste Trägerstoffe, z.B. für Stäubemittel und dispergierbare Pulver, werden in der Regel natürliche Gesteinsmehle verwendet, wie Calcit, Talkum, Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit. Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften können auch hochdisperse Kieselsäure oder hochdisperse saugfähige Polymerisate zugesetzt werden. Als gekörnte, adsorptive Granulatträger kommen poröse Typen wie z.B. Bimsstein, Ziegelbruch, Sepiolit oder Bentonit, als nicht sorptive Trägermaterialien z.B. Calcit oder Sand in Frage. Darüberhinaus kann eine Vielzahl von vorgranulierten Materialien anorganischer oder organischer Natur wie insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzenrückstände verwendet werden.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach der Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Unter Tensiden sind auch Tensidgemische zu verstehen.

Geeignete anionische Tenside können sowohl sog. wasserlösliche Seifen als auch wasserlösliche synthetische oberflächenaktive Verbindungen sein.

Als Seifen seien die Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze von höheren Fettsäuren (C₁₀-C₂₂), wie z.B. die Na- oder K-Salze der Oel- oder Stearinsäure, oder von natürlichen Fettsäuregemischen, die z.B. aus Kokosnuss- oder Talgöl gewonnen werden können, genannt. Ferner sind auch die Fettsäuremethyl-aurinsalze zu erwähnen.

Häufiger werden jedoch sogenannte synthetische Tenside verwendet, insbesondere Fettsulfonate, Fettsulfate, sulfonierte Benzimidazolide oder Alkylarylsulfonate.

Die Fettsulfonate oder -sulfate liegen in der Regel als Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze vor und weisen einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen auf, wobei Alkyl auch den Alkylteil von

Acylresten einschliesst, z.B. das Na- oder Ca-Salz der Ligninsulfonsäure, des Dodecylschwefelsäureesters oder eines aus natürlichen Fettsäuren hergestellten Fettalkoholsulfatgemisches.

Hierher gehören auch die Salze der Schwefelsäureester und Sulfonsäuren von Fettalkohol-Ethylenoxid-Addukten. Die sulfonierten Benzimidazol-derivate enthalten vorzugsweise 2-Sulfonsäuregruppen und einen Fettsäurerest mit 8 bis 22 C-Atomen. Alkylarylsulfonate sind z.B. die Na-, Ca- oder Triethanolaminsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure, der Dibutyl-naphthalin sulfonsäure oder eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensationsproduktes.

Ferner kommen auch entsprechende Phosphate wie z.B. Salze des Phosphorsäureesters eines p-Nonylphenol-(4-14)-Ethylenoxid-Adduktes oder Phospholipide in Frage.

Als nicht ionische Tenside kommen in erster Linie Polyglykoetherderivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage, die 3 bis 10 Glykoethergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylrest der Alkylphenole enthalten können.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind die wasserlöslichen, 20 bis 250 Ethylenglykoethergruppen und 10 bis 100 Propylenglykoethergruppen enthaltenden Polyethylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Ethylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Ethylenglykoleinheiten.

Als Beispiele nichtionischer Tenside seien Nonylphenolpolyethoxyethanole, Ricinusölpolyglykoether, Polypropylen-Polyethylenoxidaddukte, Tributylphenoxypolyethoxyethanol, Polyethylenglykol und Octylphenoxypolyethoxyethanol erwähnt.

Ferner kommen auch Fettsäureester von Polyoxyethylensorbitan wie das Polyoxyethylensorbitan-trioleat in Betracht.

Bei den kationischen Tenside handelt es sich vor allem um quaternäre Ammoniumsalze, welche als N-Substituenten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen enthalten und als weitere Substituenten niedrige, gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Benzyl- oder niedrige Hydroxyalkylreste aufweisen. Die Salze liegen vorzugsweise als Halogenide, Methylsulfate oder Ethylsulfate vor, z.B. das Stearyltrimethylammoniumchlorid oder das Benzyl-di(2-chlorethyl)-ethylammoniumbromid.

Die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside sind u.a. in folgenden Publikationen beschrieben: "1986 International Mc Cutcheon's Emulsifiers & Detergents" Glen Rock, N.J., USA, 1986; H. Stache, "Tensid-Taschenbuch", 2. Auflage., C. Hanser Verlag, München, Wien, 1981;

M. and J. Ash. "Encyclopedia of Surfactants", Vol. I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-1981.

Die Wirkstoffzubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 95 %, insbesondere 0,1 bis 80 % Wirkstoff der Formel I, 1 bis 99,9 % eines oder mehrerer fester oder flüssiger Zusatzstoffe und 0 bis 25 % eines Tensides.

Insbesondere setzen sich bevorzugte Formulierungen folgendermassen zusammen: (% = Gewichtsprozent).

Emulgierbare Konzentrate:

Aktiver Wirkstoff:	1 bis 20 %, bevorzugt 5 bis 10 %
oberflächenaktive Mittel:	5 bis 30 %, vorzugsweise 10 bis 20 %
flüssige Trägermittel:	50 bis 94 %, vorzugsweise 70 bis 85 %

Stäube:

Aktiver Wirkstoff:	0,1 bis 10 %, vorzugsweise 0,1 bis 1 %
festes Trägermittel:	99,9 bis 90 %, vorzugsweise 99,9 bis 99 %

Suspensions-Konzentrate:

Aktiver Wirkstoff:	5 bis 75 %, vorzugsweise 10 bis 50 %
Wasser:	94 bis 25 %, vorzugsweise 88 bis 30 %
oberflächenaktives Mittel:	1 bis 40 %, vorzugsweise 2 bis 30 %

Benetzbares Pulver:

Aktiver Wirkstoff:	0,5 bis 90 %, vorzugsweise 1 bis 80 %
oberflächenaktives Mittel:	0,5 bis 20 %, vorzugsweise 1 bis 15 %
festes Trägermittel:	5 bis 95 %, vorzugsweise 15 bis 90 %

Granulate:

Aktiver Wirkstoff:	0,5 bis 30 %, vorzugsweise 3 bis 15 %
festes Trägermittel:	99,5 bis 70 %, vorzugsweise 97 bis 85 %

Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel. Die Anwendungsformen können bis hinab zu 0,001 % an Wirkstoff verdünnt werden.

Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren, Entschäumer, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte enthalten. Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

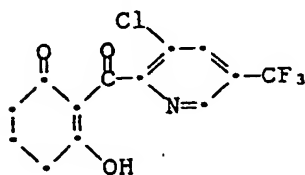
H. Herstellungsbeispiele

H.1. Verbindungen der Formel I

H.1.1. Umsetzungen mit Cyclohexandionen der Formel II

H.1.1.1. 2-(3-Chlor-5-trifluormethyl-pyridin-2-yl-carbonyl)-cyclohex-1-en-1-ol-3-on

Zu einer Lösung von 2,2 g (20 mMol) 1,3-Cyclohexandion und 7 ml (50 mMol) Triethylamin in 25 ml Dichlormethan werden 4,9 g (20 mMol) 3-Chlor-5-trifluormethylpyridin-2-carbonsäurechlorid getropft, wobei die Temperatur auf 35°C ansteigt. Anschliessend wird 15 Stunden bei Raumtemperatur ausgerührt. Die schwarze Suspension wird mit 250 ml Dichlormethan verdünnt, bei 0-5° mit 1N HCl auf pH 1 gestellt und 2x mit H₂O gewaschen. Das Produkt wird danach mit NaHCO₃-Lösung 5 % extrahiert, kalt mit 37 %-iger HCl ausgefällt, genutscht und getrocknet. Man isoliert 4,0 g (63 %) der Titelverbindung der Formel

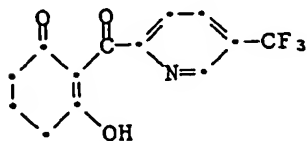


als Kristalle vom Smp. 102-105°C (Verb. Nr. 1.005).

H.1.1.2. 2-(5-Trifluormethylpyridin-2-yl-carbonyl)-cyclohex-1-en-1-ol-3-on

Zu einer Lösung von 9,5 g (85 mMol) 1,3-Cyclohexandion und 24 ml (170 mMol) Triethylamin in 85 ml Dichlormethan werden bei 20-25°C 20,4 g (85 mMol) 5-Trifluormethylpyridin-2-carbonsäurechlorid zugetropft. Nach 4 Stunden Rühren bei Raumtemperatur werden 0,8 ml Acetoncyanhydrin zugegeben und weitere 15 Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wird mit 200 ml Dichlormethan verdünnt, bei 0-5°C mit HCl 1N auf pH 1 gestellt, 2x mit Wasser gewaschen und mit NaHCO₃-Lösung 5 % extrahiert. Diese wird mit Dichlormethan gewaschen, mit HCl 37 % auf pH 1 gestellt, das ausgefallene Produkt genutscht und getrocknet.

Man isoliert 17,2 g (71 %) der Titelverbindung der Formel



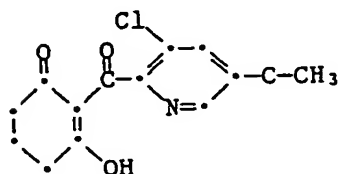
als Kristalle von Smp. 95-97°C (Verb. Nr. 1.010).

Analog zu dem vorstehenden Herstellungsverfahren können die Verbindungen der Tabelle 1 synthetisiert werden:

H.1.1.3. 2-(3-Chlor-5-methylthio-pyridin-2-yl-carbonyl)-cyclohex-1-en-1-ol-3-on

4,4 g (0,048 Mol) 1,3-Cyclohexandion und 10,6 g (0,048 Mol) 3-Chlor-5-methylthiopyridin-2-carbonsäurechlorid werden analog H.1.1.1. umgesetzt und gereinigt.

Man isoliert 7,2 g (50,4 %) der Titelverbindung der Formel



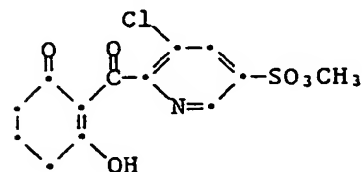
als Kristalle vom Smp. 113°C (Zers.) (Verb. Nr. 1.018).

H.1.1.4. (3-Chlor-5-methylsulfonyl-pyridin-2-yl-carbonyl)-cyclohex-1-en-1-ol-3-on

Zu einer Suspension von 10,2 g (40 mMol) 3-Chlor-5-methylsulfonyl-pyridin-2-carbonsäurechlorid in 80 ml Dichlormethan wird bei 0-5°C eine Lösung von 5,6 g (50 mMol) 1,3-Cyclohexandion und 14 ml (100 mMol)

Triethylamin in 50 ml Dichlormethan getropft. Nach 3 Stunden Rühren bei Raumtemperatur werden 0,5 ml Acetoncyanhydrin zur so erhaltenen Suspension gegeben. Anschliessend wird 3 Stunden bei Raumtemperatur ausgerührt. Die dunkelbraune Suspension wird mit 200 ml Dichlormethan verdünnt, bei 0-5° C mit 1N HCl auf pH 1 gestellt und 2x mit H₂O gewaschen. Das Produkt wird danach mit NaHCO₃-Lösung 5 % extrahiert,

Man isoliert 10,4 g (78,9 %) der Titelverbindung der Formel

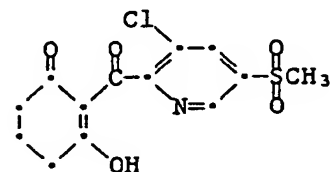


als weisse Kristalle vom Smp. > 200° C (Zers.) (Verb. Nr. 1.020).

H.1.2.1. Herstellung von 2-(3-Chlor-5-methylsulfonyl-pyridin-2-yl-carbonyl)-cyclohex-1-en-1-ol-3-on

Zu einer Lösung von 3 g (0,01 Mol) 2-(3-Chlor-5-methylthiopyridin-2-yl-carbonyl)-cyclohex-1-en-1-ol-3-on in 25 ml Dichlormethan wird unter Kühlung bei 20-30° C eine Lösung von 4,1 g (0,02 Mol) 3-Chlorperbenzoesäure 85 % in 50 ml Dichlormethan getropft. Anschliessend wird 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Suspension wird von der Chlorbenzoesäure abfiltriert und am Rotavapor eingedampft. Die resultierende Masse wird mit 50 ml Ether verrieben, genutscht und getrocknet.

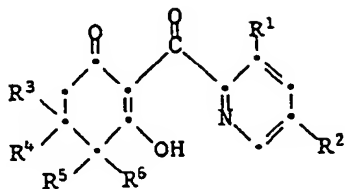
Man isoliert 1,8 g (51,6 %) der Titelverbindung der Formel



als Kristalle vom Smp. 150° C (Zers.) (Verb. Nr. 1.020).

Tabelle 1

Verbindungen der Formel



Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	phys. Daten
1.001	Cl	Cl	H	H	H	H	Fp. 144-146°C
1.002	Cl	H	H	H	H	H	
1.003	H	Cl	H	H	H	H	Fp. 106-107°C
1.004	H	H	H	H	H	H	Harz
1.005	Cl	CF ₃	H	H	H	H	Fp. 102-105°C
1.006	NO ₂	H	H	H	H	H	
1.007	H	NO ₂	H	H	H	H	
1.008	NO ₂	Cl	H	H	H	H	
1.009	CF ₃	H	H	H	H	H	
1.010	H	CF ₃	H	H	H	H	Fp. 95-97°C
1.011	OCH ₃	H	H	H	H	H	
1.012	CN	H	H	H	H	H	
1.013	OCH ₃	Cl	H	H	H	H	
1.014	CN	Cl	H	H	H	H	
1.015	Br	Cl	H	H	H	H	
1.016	SCH ₃	Cl	H	H	H	H	
1.017	SO ₂ CH ₃	Cl	H	H	H	H	
1.018	Cl	SCH ₃	H	H	H	H	Fp. >113°C(Zers)
1.019	Cl	SOCH ₃	H	H	H	H	Fp. 134-136°C
1.020	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	H	H	Fp. >150°C(Zers)
1.021	SOCH ₃	Cl	H	H	H	H	
1.022	SO ₂ CH ₃	H	H	H	H	H	
1.023	H	SO ₂ CH ₃	H	H	H	H	
1.024	H	CH ₃	H	H	H	H	
1.025	Cl	F	H	H	H	H	Fp. 113-115°C
1.026	H	CF ₃	H	H	H	H	
1.027	F	F	H	H	H	H	
1.028	F	CF ₃	H	H	H	H	
1.029	CF ₃	F	H	H	H	H	
1.030	H	CCl ₃	H	H	H	H	
1.031	CCl ₃	H	H	H	H	H	
1.032	Cl	CCl ₃	H	H	H	H	
1.033	CCl ₃	Cl	H	H	H	H	
1.034	CH ₃	H	H	H	H	H	
1.035	Cl	Cl	CH ₃	H	H	H	Fp. 117-124°C
1.036	Cl	H	CH ₃	H	H	H	
1.037	H	Cl	CH ₃	H	H	H	
1.038	H	H	CH ₃	H	H	H	
1.039	Cl	CF ₃	CH ₃	H	H	H	Fp. 93-103°C
1.040	NO ₂	H	CH ₃	H	H	H	
1.041	H	NO ₂	CH ₃	H	H	H	

EP 0 353 187 A2

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	phys. Daten
1.042	NO ₂	Cl	CH ₃	H	H	H	Fp. 99-101°C
1.043	CF ₃	H	CH ₃	H	H	H	
1.044	H	CF ₃	CH ₃	H	H	H	
1.045	OCH ₃	H	CH ₃	H	H	H	
1.046	CN	H	CH ₃	H	H	H	
1.047	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	H	H	
1.048	CN	Cl	CH ₃	H	H	H	
1.049	Br	Cl	CH ₃	H	H	H	
1.050	SCH ₃	Cl	CH ₃	H	H	H	
1.051	SO ₂ CH ₃	Cl	CH ₃	H	H	H	
1.052	Cl	SCH ₃	CH ₃	H	H	H	
1.053	Cl	SOCH ₃	CH ₃	H	H	H	
1.054	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	H	H	H	
1.055	SOCH ₃	Cl	CH ₃	H	H	H	
1.056	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	
1.057	H	SO ₂ CH ₃	CH ₃	H	H	H	
1.058	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	
1.059	Cl	F	CH ₃	H	H	H	
1.060	H	CF ₃	CH ₃	H	H	H	
1.061	F	F	CH ₃	H	H	H	
1.062	F	CF ₃	CH ₃	H	H	H	
1.063	CF ₃	F	CH ₃	H	H	H	
1.064	H	CCl ₃	CH ₃	H	H	H	
1.065	CCl ₃	H	CH ₃	H	H	H	
1.066	Cl	CCl ₃	CH ₃	H	H	H	
1.067	CCl ₃	Cl	CH ₃	H	H	H	
1.068	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	
1.069	Cl	Cl	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.070	Cl	H	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.071	H	Cl	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.072	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.073	Cl	CF ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.074	NO ₂	H	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.075	H	NO ₂	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.076	NO ₂	Cl	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.077	CF ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.078	H	CF ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.079	OCH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.080	CN	H	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.081	OCH ₃	Cl	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.082	CN	Cl	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.083	Br	Cl	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.084	SCH ₃	Cl	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.085	SO ₂ CH ₃	Cl	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.086	Cl	SCH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.087	Cl	SOCH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.088	Cl	SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.089	SOCH ₃	Cl	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.090	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.091	H	SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.092	H	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.093	Cl	F	C ₂ H ₅	H	H	H	

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	phys. Daten
1.094	H	CF ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.095	F	F	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.096	F	CF ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.097	CF ₃	F	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.098	H	CCl ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.099	CCl ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.100	Cl	CCl ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.101	CCl ₃	Cl	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.102	CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	H	
1.103	Cl	Cl	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.104	Cl	H	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.105	H	Cl	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.106	H	H	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.107	Cl	CF ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.108	NO ₂	H	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.109	H	NO ₂	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.110	NO ₂	Cl	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.111	CF ₃	H	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.112	H	CF ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.113	OCH ₃	H	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.114	CN	H	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.115	OCH ₃	Cl	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.116	CN	Cl	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.117	Br	Cl	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.118	SCH ₃	Cl	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.119	SO ₂ CH ₃	Cl	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.120	Cl	SCH ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.121	Cl	SOCH ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.122	Cl	SO ₂ CH ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.123	SOCH ₃	Cl	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.124	SO ₂ CH ₃	H	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.125	H	SO ₂ CH ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.126	H	CH ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.127	Cl	F	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.128	H	CF ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.129	F	F	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.130	F	CF ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.131	CF ₃	F	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.132	H	CCl ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.133	CCl ₃	H	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.134	Cl	CCl ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.135	CCl ₃	Cl	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.136	CH ₃	H	n-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.137	Cl	Cl	i-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.138	Cl	H	i-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.139	H	Cl	i-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.140	H	H	i-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.141	Cl	CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	H	Fp. 72-75°C
1.142	NO ₂	H	i-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.143	H	NO ₂	i-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.144	NO ₂	Cl	i-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.145	CF ₃	H	i-C ₃ H ₇	H	H	H	

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	phys. Daten
1.146	H	CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	H	Fp. 103-106°C
1.147	OCH ₃	H	i-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.148	CN	H	i-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.149	OCH ₃	Cl	i-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.150	CN	Cl	i-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.151	Br	Cl	i-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.152	SCH ₃	Cl	i-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.153	SO ₂ CH ₃	Cl	i-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.154	Cl	SCH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.155	Cl	SOCH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.156	Cl	SO ₂ CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.157	SOCH ₃	Cl	i-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.158	SO ₂ CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.159	H	SO ₂ CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.160	H	CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.161	Cl	F	i-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.162	H	CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.163	F	F	i-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.164	F	CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.165	CF ₃	F	i-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.166	H	CCl ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.167	CCl ₃	H	i-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.168	Cl	CCl ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.169	CCl ₃	Cl	i-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.170	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	H	H	H	
1.171	Cl	Cl	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.172	Cl	H	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.173	H	Cl	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.174	H	H	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.175	Cl	CF ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.176	NO ₂	H	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.177	H	NO ₂	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.178	NO ₂	Cl	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.179	CF ₃	H	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.180	H	CF ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.181	OCH ₃	H	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.182	CN	H	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.183	OCH ₃	Cl	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.184	CN	Cl	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.185	Br	Cl	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.186	SCH ₃	Cl	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.187	SO ₂ CH ₃	Cl	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.188	Cl	SCH ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.189	Cl	SOCH ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.190	Cl	SO ₂ CH ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.191	SOCH ₃	Cl	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.192	SO ₂ CH ₃	H	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.193	H	SO ₂ CH ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.194	H	CH ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.195	Cl	F	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.196	H	CF ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.197	F	F	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	phys. Daten
1.198	F	CF ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	Fp. . 91-92°C
1.199	CF ₃	F	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.200	H	CCl ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.201	CCl ₃	H	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.202	Cl	CCl ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.203	CCl ₃	Cl	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.204	CH ₃	H	n-C ₃ H ₇	H	H	COOC ₂ H ₅	
1.205	Cl	Cl	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.206	Cl	H	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.207	H	Cl	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.208	H	H	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.209	Cl	CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.210	NO ₂	H	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.211	H	NO ₂	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.212	NO ₂	Cl	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.213	CF ₃	H	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.214	H	CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.215	OCH ₃	H	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.216	CN	H	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.217	OCH ₃	Cl	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.218	CN	Cl	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.219	Br	Cl	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.220	SCH ₃	Cl	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.221	SO ₂ CH ₃	Cl	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.222	Cl	SCH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.223	Cl	SOCH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.224	Cl	SO ₂ CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.225	SOCH ₃	Cl	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.226	SO ₂ CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.227	H	SO ₂ CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.228	H	CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.229	Cl	F	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.230	H	CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.231	F	F	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.232	F	CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.233	CF ₃	F	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.234	H	CCl ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.235	CCl ₃	H	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.236	Cl	CCl ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.237	CCl ₃	Cl	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.238	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	H	H	COOCH ₃	
1.239	Cl	Cl	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.240	Cl	H	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.241	H	Cl	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.242	H	H	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.243	Cl	CF ₃	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.244	NO ₂	H	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.245	H	NO ₂	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.246	NO ₂	Cl	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.247	CF ₃	H	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.248	H	CF ₃	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.249	OCH ₃	H	CH ₃	H	H	COOCH ₃	

EP 0 353 187 A2

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	phys. Daten
1.250	CN	H	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.251	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.252	CN	Cl	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.253	Br	Cl	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.254	SCH ₃	Cl	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.255	SO ₂ CH ₃	Cl	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.256	Cl	SCH ₃	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.257	Cl	SOCH ₃	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.258	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.259	SOCH ₃	Cl	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.260	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.261	H	SO ₂ CH ₃	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.262	H	CH ₃	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.263	Cl	F	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.264	H	CF ₃	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.265	F	F	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.266	F	CF ₃	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.267	CF ₃	F	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.268	H	CCl ₃	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.269	CCl ₃	H	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.270	Cl	CCl ₃	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.271	CCl ₃	Cl	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.272	CH ₃	H	CH ₃	H	H	COOCH ₃	
1.273	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	Fp. 131-133°C
1.274	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.275	H	Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.276	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.277	Cl	CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	Fp. 95-98°C
1.278	NO ₂	H	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.279	H	NO ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.280	NO ₂	Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.281	CF ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.282	H	CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.283	OCH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.284	CN	H	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.285	OCH ₃	Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.286	CN	Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.287	Br	Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.288	SCH ₃	Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.289	SO ₂ CH ₃	Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.290	Cl	SCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.291	Cl	SOCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.292	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.293	SOCH ₃	Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.294	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.295	H	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.296	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.297	Cl	F	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.298	H	CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.299	F	F	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.300	F	CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.301	CF ₃	F	CH ₃	CH ₃	H	H	

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	phys. Daten
1.302	H	CCl ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.303	CCl ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.304	Cl	CCl ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.305	CCl ₃	Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.306	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.307	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.308	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.309	H	Cl	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.310	H	H	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.311	Cl	CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.312	NO ₂	H	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.313	H	NO ₂	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.314	NO ₂	Cl	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.315	CF ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.316	H	CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.317	OCH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.318	CN	H	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.319	OCH ₃	Cl	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.320	CN	Cl	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.321	Br	Cl	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.322	SCH ₃	Cl	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.323	SO ₂ CH ₃	Cl	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.324	Cl	SCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.325	Cl	SOCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.326	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.327	SOCH ₃	Cl	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.328	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.329	H	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.330	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.331	Cl	F	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.332	H	CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.333	F	F	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.334	F	CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.335	CF ₃	F	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.336	H	CCl ₃	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.337	CCl ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.338	Cl	CCl ₃	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.339	CCl ₃	Cl	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.340	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	
1.341	Cl	Cl	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.342	Cl	H	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.343	H	Cl	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.344	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.345	Cl	CF ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.346	NO ₂	H	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.347	H	NO ₂	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.348	NO ₂	Cl	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.349	CF ₃	H	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.350	H	CF ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.351	OCH ₃	H	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.352	CN	H	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.353	OCH ₃	Cl	C ₆ H ₅	H	H	H	

Fp. >150°C (Zers)

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	phys. Daten
1.354	CN	Cl	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.355	Br	Cl	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.356	SCH ₃	Cl	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.357	SO ₂ CH ₃	Cl	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.358	Cl	SCH ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.359	Cl	SOCH ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.360	Cl	SO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.361	SOCH ₃	Cl	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.362	SO ₂ CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.363	H	SO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.364	H	CH ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.365	Cl	F	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.366	H	CF ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.367	F	F	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.368	F	CF ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.369	CF ₃	F	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.370	H	CCl ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.371	CCl ₃	H	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.372	Cl	CCl ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.373	CCl ₃	Cl	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.374	CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	H	H	
1.375	Cl	Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.376	Cl	H	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.377	H	Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.378	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.379	Cl	CF ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.380	NO ₂	H	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.381	H	NO ₂	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.382	NO ₂	Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.383	CF ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.384	H	CF ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.385	OCH ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.386	CN	H	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.387	OCH ₃	Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.388	CN	Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.389	Br	Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.390	SCH ₃	Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.391	SO ₂ CH ₃	Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.392	Cl	SCH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.393	Cl	SOCH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.394	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.395	SOCH ₃	Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.396	SO ₂ CH ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.397	H	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.398	H	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.399	Cl	F	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.400	H	CF ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.401	F	F	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.402	F	CF ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.403	CF ₃	F	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.404	H	CCl ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.405	CCl ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₃	

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	phys. Daten
1.406	Cl	CCl ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.407	CCl ₃	Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.408	CH ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₃	
1.409	Cl	Cl	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.410	Cl	H	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.411	H	Cl	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.412	H	H	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.413	Cl	CF ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.414	NO ₂	H	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.415	H	NO ₂	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.416	NO ₂	Cl	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.417	CF ₃	H	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.418	H	CF ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.419	OCH ₃	H	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.420	CN	H	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.421	OCH ₃	Cl	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.422	CN	Cl	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.423	Br	Cl	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.424	SCH ₃	Cl	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.425	SO ₂ CH ₃	Cl	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.426	Cl	SCH ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.427	Cl	SOCH ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.428	Cl	SO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.429	SOCH ₃	Cl	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.430	SO ₂ CH ₃	H	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.431	H	SO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.432	H	CH ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.433	Cl	F	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.434	H	CF ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.435	F	F	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.436	F	CF ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.437	CF ₃	F	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.438	H	CCl ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.439	CCl ₃	H	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.440	Cl	CCl ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.441	CCl ₃	Cl	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.442	CH ₃	H	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	
1.443	Cl	Cl	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.444	Cl	H	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.445	H	Cl	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.446	H	H	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.447	Cl	CF ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.448	NO ₂	H	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.449	H	NO ₂	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.450	NO ₂	Cl	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.451	CF ₃	H	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.452	H	CF ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.453	OCH ₃	H	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.454	CN	H	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.455	OCH ₃	Cl	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.456	CN	Cl	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.457	Br	Cl	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	phys. Daten
1.458	SCH ₃	Cl	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.459	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.460	Cl	SCH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.461	Cl	SOCH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.462	Cl	SO ₂ CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.463	SOCH ₃	Cl	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.464	SO ₂ CH ₃	H	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.465	H	SO ₂ CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.466	H	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.467	Cl	F	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.468	H	CF ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.469	F	F	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.470	F	CF ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.471	CF ₃	F	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.472	H	CCl ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.473	CCl ₃	H	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.474	Cl	CCl ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.475	CCl ₃	Cl	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.476	CH ₃	H	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	
1.477	Cl	Cl	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.478	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.479	H	Cl	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.480	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.481	Cl	CF ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.482	NO ₂	H	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.483	H	NO ₂	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.484	NO ₂	Cl	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.485	CF ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.486	H	CF ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.487	OCH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.488	CN	H	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.489	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.490	CN	Cl	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.491	Br	Cl	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.492	SCH ₃	Cl	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.493	SO ₂ CH ₃	Cl	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.494	Cl	SCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.495	Cl	SOCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.496	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.497	SOCH ₃	Cl	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.498	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.499	H	SO ₂ CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.500	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.501	Cl	F	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.502	H	CF ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.503	F	F	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.504	F	CF ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.505	CF ₃	F	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.506	H	CCl ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.507	CCl ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.508	Cl	CCl ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.509	CCl ₃	Cl	CH ₃	H	CH ₃	H	

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	phys. Daten
1.510	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.511	Cl	Cl	H	H	H	CN	
1.512	Cl	H	H	H	H	CN	
1.513	H	Cl	H	H	H	CN	
1.514	H	H	H	H	H	CN	
1.515	Cl	CF ₃	H	H	H	CN	
1.516	NO ₂	H	H	H	H	CN	
1.517	H	NO ₂	H	H	H	CN	
1.518	NO ₂	Cl	H	H	H	CN	
1.519	CF ₃	H	H	H	H	CN	
1.520	H	CF ₃	H	H	H	CN	
1.521	OCH ₃	H	H	H	H	CN	
1.522	CN	H	H	H	H	CN	
1.523	OCH ₃	Cl	H	H	H	CN	
1.524	CN	Cl	H	H	H	CN	
1.525	Br	Cl	H	H	H	CN	
1.526	SCH ₃	Cl	H	H	H	CN	
1.527	SO ₂ CH ₃	Cl	H	H	H	CN	
1.528	Cl	SCH ₃	H	H	H	CN	
1.529	Cl	SOCH ₃	H	H	H	CN	
1.530	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	H	CN	
1.531	SOCH ₃	Cl	H	H	H	CN	
1.532	SO ₂ CH ₃	H	H	H	H	CN	
1.533	H	SO ₂ CH ₃	H	H	H	CN	
1.534	H	CH ₃	H	H	H	CN	
1.535	Cl	F	H	H	H	CN	
1.536	H	CF ₃	H	H	H	CN	
1.537	F	F	H	H	H	CN	
1.538	F	CF ₃	H	H	H	CN	
1.539	CF ₃	F	H	H	H	CN	
1.540	H	CCl ₃	H	H	H	CN	
1.541	CCl ₃	H	H	H	H	CN	
1.542	Cl	CCl ₃	H	H	H	CN	
1.543	CCl ₃	Cl	H	H	H	CN	
1.544	CH ₃	H	H	H	H	CN	
1.545	Cl	Cl	CH ₃	H	H	CN	
1.546	Cl	H	CH ₃	H	H	CN	
1.547	H	Cl	CH ₃	H	H	CN	
1.548	H	H	CH ₃	H	H	CN	
1.549	Cl	CF ₃	CH ₃	H	H	CN	
1.550	NO ₂	H	CH ₃	H	H	CN	
1.551	H	NO ₂	CH ₃	H	H	CN	
1.552	NO ₂	Cl	CH ₃	H	H	CN	
1.553	CF ₃	H	CH ₃	H	H	CN	
1.554	H	CF ₃	CH ₃	H	H	CN	
1.555	OCH ₃	H	CH ₃	H	H	CN	
1.556	CN	H	CH ₃	H	H	CN	
1.557	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	H	CN	
1.558	CN	Cl	CH ₃	H	H	CN	
1.559	Br	Cl	CH ₃	H	H	CN	
1.560	SCH ₃	Cl	CH ₃	H	H	CN	
1.561	SO ₂ CH ₃	Cl	CH ₃	H	H	CN	

EP 0 353 187 A2

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	phys. Daten
1.562	Cl	SCH ₃	CH ₃	H	H	CN	
1.563	Cl	SOCH ₃	CH ₃	H	H	CN	
1.564	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	H	H	CN	
1.565	SOCH ₃	Cl	CH ₃	H	H	CN	
1.566	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	CN	
1.567	H	SO ₂ CH ₃	CH ₃	H	H	CN	
1.568	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CN	
1.569	Cl	F	CH ₃	H	H	CN	
1.570	H	CF ₃	CH ₃	H	H	CN	
1.571	F	F	CH ₃	H	H	CN	
1.572	F	CF ₃	CH ₃	H	H	CN	
1.573	CF ₃	F	CH ₃	H	H	CN	
1.574	H	CCl ₃	CH ₃	H	H	CN	
1.575	CCl ₃	H	CH ₃	H	H	CN	
1.576	Cl	CCl ₃	CH ₃	H	H	CN	
1.577	CCl ₃	Cl	CH ₃	H	H	CN	
1.578	CH ₃	H	CH ₃	H	H	CN	
1.579	Cl	Cl	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.580	Cl	H	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.581	H	Cl	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.582	H	H	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.583	Cl	CF ₃	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	Fp. >180° Zers.
1.584	NO ₂	H	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.585	H	NO ₂	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.586	NO ₂	Cl	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.587	CF ₃	H	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.588	H	CF ₃	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.589	OCH ₃	H	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.590	CN	H	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.591	OCH ₃	Cl	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.592	CN	Cl	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.593	Br	Cl	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.594	SCH ₃	Cl	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.595	SO ₂ CH ₃	Cl	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.596	Cl	SCH ₃	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.597	Cl	SOCH ₃	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.598	Cl	SO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.599	SOCH ₃	Cl	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.600	SO ₂ CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.601	H	SO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.602	H	CH ₃	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.603	Cl	F	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.604	H	CF ₃	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.605	F	F	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.606	F	CF ₃	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.607	CF ₃	F	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.608	H	CCl ₃	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.609	CCl ₃	H	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.610	Cl	CCl ₃	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.611	CCl ₃	Cl	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	
1.612	CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	

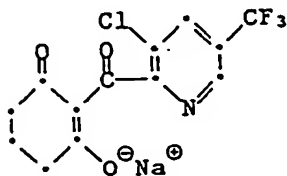
Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	phys. Daten	
1.613	H	SCH ₃	H	H	H	H	Fp. >140° Z	5
1.614	H	SOCH ₃	H	H	H	H		
1.615	H	SO ₂ CH ₃	H	H	H	H		
1.616	CO ₂ H	H	H	H	H	H	Fp. >150° Z	
1.617	CO ₂ H	H	CH ₃	H	H	H		10
1.618	CO ₂ H	H	H	C ₃ H ₇ (i)	H	H		
1.619	CO ₂ H	H	H	Phenyl	H	H		
1.620	CO ₂ CH ₃	H	H	H	H	H		
1.621	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	H	H	H		15
1.622	CO ₂ NH ₂	H	H	H	H	H		
1.623	CN	H	H	H	H	H		
1.624	CO ₂ H	CH ₃	H	H	H	H		
1.625	CO ₂ CH ₃	CH ₃	H	H	H	H		
1.626	CO ₂ H	C ₂ H ₅	H	H	H	H		20
1.627	CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H		
1.628	CO ₂ CH ₃	Br	H	H	H	H		
1.629	CO ₂ H	Br	H	H	H	H		
1.630	Cl	CF ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	Fp. 65-70°C	25
1.631	H	CF ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H		
1.632	Cl	OCH ₃	H	H	H	H		
1.633	Cl	SC ₂ H ₅	H	H	H	H		
1.634	Cl	SOC ₂ H ₅	H	H	H	H		
1.635	Cl	SO ₂ C ₂ H ₅	H	H	H	H		30
1.636	SC ₂ H ₅	Cl	H	H	H	H		
1.637	SOC ₂ H ₅	Cl	H	H	H	H		
1.638	SO ₂ C ₂ H ₅	Cl	H	H	H	H		
1.639	H	SO ₂ C ₂ H ₅	H	H	H	H		35
1.640	Cl	SO ₂ C ₃ H ₇ (i)	H	H	H	H		
1.641	Cl	SOC ₃ H ₇ (i)	H	H	H	H		
1.642	Cl	SC ₃ H ₇ (i)	H	H	H	H		
1.643	Cl	OCH ₃	H	H	H	H		40
1.644	Cl	OC ₃ H ₇ (i)	H	H	H	H		
1.645	Cl	Br	H	H	H	H		
1.646	H	OCH ₃	H	H	H	H	Fp. 79-85°C	

H.1.2. Herstellung von Salzen der Formel I

H.1.2.1. Natriumsalz von 2-(3-Chlor-5-trifluormethylpyridin-2-yl-carbonyl)-cyclohex-1-en-1-ol-3-on

3,2 g 2-(3-Chlor-5-trifluormethylpyridin-2-yl-carbonyl)-cyclohex-1-en-1-ol-3-on werden in 20 ml Methanol gelöst, mit 0,54 g Natriummethylat versetzt und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird mit Diethylether verrieben, abfiltriert und getrocknet.

Man isoliert in quantitativer Ausbeute die Titelverbindung der Formel

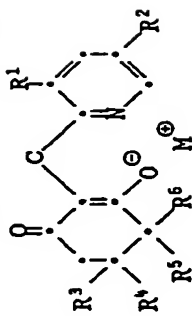


als farblosen Festkörper (Verb. No. 2.006).

Analog zu vorstehenden Herstellungsverfahren können die Salze der Tabelle 2 synthetisiert werden.

Tabelle 2

Verbindungen der Formel



Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	M [⊕]	phys. Daten
2.001	Cl	Cl	H	H	H	H	Na [⊕]	farbloser Festkörper
2.002	Cl	Cl	H	H	H	H	Li [⊕]	
2.003	Cl	Cl	H	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.004	Cl	Cl	H	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.005	Cl	Cl	H	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.006	Cl	CF ₃	H	H	H	H	Na [⊕]	
2.007	Cl	CF ₃	H	H	H	H	Li [⊕]	
2.008	Cl	CF ₃	H	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.009	Cl	CF ₃	H	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.010	Cl	CF ₃	H	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.011	NO ₂	H	H	H	H	H	Na [⊕]	
2.012	NO ₂	H	H	H	H	H	Li [⊕]	
2.013	NO ₂	H	H	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.014	NO ₂	H	H	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.015	NO ₂	H	H	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	M [⊕]	phys. Daten
2.016	H	NO ₂	H	H	H	H	Na [⊕]	
2.017	H	NO ₂	H	H	H	H	Li [⊕]	
2.018	H	NO ₂	H	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.019	H	NO ₂	H	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.020	H	NO ₂	H	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.021	H	H	H	H	H	H	Na [⊕]	
2.022	H	H	H	H	H	H	Li [⊕]	
2.023	H	H	H	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.024	H	H	H	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.025	H	H	H	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.026	Cl	CCl ₃	H	H	H	H	Na [⊕]	
2.027	Cl	CCl ₃	H	H	H	H	Li [⊕]	
2.028	Cl	CCl ₃	H	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.029	Cl	CCl ₃	H	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.030	Cl	CCl ₃	H	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.031	F	CF ₃	H	H	H	H	Na [⊕]	
2.032	F	CF ₃	H	H	H	H	Li [⊕]	
2.033	F	CF ₃	H	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.034	F	CF ₃	H	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.035	F	CF ₃	H	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.036	Cl	Cl	CH ₃	H	H	H	Na [⊕]	
2.037	Cl	Cl	CH ₃	H	H	H	Li [⊕]	

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	M [⊕]	phys. Daten
2.038	Cl	Cl	CH ₃	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.039	Cl	Cl	CH ₃	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.040	Cl	Cl	CH ₃	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.041	Cl	CF ₃	CH ₃	H	H	H	Na [⊕]	
2.042	Cl	CF ₃	CH ₃	H	H	H	Li [⊕]	
2.043	Cl	CF ₃	CH ₃	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.044	Cl	CF ₃	CH ₃	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.045	Cl	CF ₃	CH ₃	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.046	NO ₂	H	CH ₃	H	H	H	Na [⊕]	
2.047	NO ₂	H	CH ₃	H	H	H	Li [⊕]	
2.048	NO ₂	H	CH ₃	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.049	NO ₂	H	CH ₃	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.050	NO ₂	H	CH ₃	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.051	H	NO ₂	CH ₃	H	H	H	Na [⊕]	
2.052	H	NO ₂	CH ₃	H	H	H	Li [⊕]	
2.053	H	NO ₂	CH ₃	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.054	H	NO ₂	CH ₃	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.055	H	NO ₂	CH ₃	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.056	H	H	CH ₃	H	H	H	Na [⊕]	
2.057	H	H	CH ₃	H	H	H	Li [⊕]	
2.058	H	H	CH ₃	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.059	H	H	CH ₃	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	M	phys. Daten
2.060	H	H	CH ₃	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.061	Cl	CCl ₃	CH ₃	H	H	H	Na [⊕]	
2.062	Cl	CCl ₃	CH ₃	H	H	H	Li [⊕]	
2.063	Cl	CCl ₃	CH ₃	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.064	Cl	CCl ₃	CH ₃	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.065	Cl	CCl ₃	CH ₃	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.066	F	CF ₃	CH ₃	H	H	H	Na [⊕]	
2.067	F	CF ₃	CH ₃	H	H	H	Li [⊕]	
2.068	F	CF ₃	CH ₃	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.069	F	CF ₃	CH ₃	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.070	F	CF ₃	CH ₃	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.071	Cl	Cl	n-C ₃ H ₇	H	H	H	Na [⊕]	
2.072	Cl	Cl	n-C ₃ H ₇	H	H	H	Li [⊕]	
2.073	Cl	Cl	n-C ₃ H ₇	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.074	Cl	Cl	n-C ₃ H ₇	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.075	Cl	Cl	n-C ₃ H ₇	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.076	Cl	CF ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	Na [⊕]	
2.077	Cl	CF ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	Li [⊕]	
2.078	Cl	CF ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.079	Cl	CF ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.080	Cl	CF ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.081	NO ₂	H	n-C ₃ H ₇	H	H	H	Na [⊕]	

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	M [⊕]	phys. Daten
2.082	NO ₂	H	n-C ₃ H ₇	H	H	H	Li [⊕]	
2.083	NO ₂	H	n-C ₃ H ₇	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.084	NO ₂	H	n-C ₃ H ₇	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.085	NO ₂	H	n-C ₃ H ₇	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.086	H	NO ₂	n-C ₃ H ₇	H	H	H	Na [⊕]	
2.087	H	NO ₂	n-C ₃ H ₇	H	H	H	Li [⊕]	
2.088	H	NO ₂	n-C ₃ H ₇	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.089	H	NO ₂	n-C ₃ H ₇	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.090	H	NO ₂	n-C ₃ H ₇	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.091	H	H	n-C ₃ H ₇	H	H	H	Na [⊕]	
2.092	H	H	n-C ₃ H ₇	H	H	H	Li [⊕]	
2.093	H	H	n-C ₃ H ₇	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.094	H	H	n-C ₃ H ₇	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.095	H	H	n-C ₃ H ₇	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.096	Cl	CCl ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	Na [⊕]	
2.097	Cl	CCl ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	Li [⊕]	
2.098	Cl	CCl ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.099	Cl	CCl ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.100	Cl	CCl ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.101	F	CF ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	Na [⊕]	
2.102	F	CF ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	Li [⊕]	
2.103	F	CF ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	M [⊕]	phys. Daten
2.104	F	CF ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.105	F	CF ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.106	Cl	Cl	i-C ₃ H ₇	H	H	H	Na [⊕]	
2.107	Cl	Cl	i-C ₃ H ₇	H	H	H	Li [⊕]	
2.108	Cl	Cl	i-C ₃ H ₇	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.109	Cl	Cl	i-C ₃ H ₇	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.110	Cl	Cl	i-C ₃ H ₇	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.111	Cl	CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	H	Na [⊕]	
2.112	Cl	CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	H	Li [⊕]	
2.113	Cl	CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.114	Cl	CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.115	Cl	CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.116	NO ₂	H	i-C ₃ H ₇	H	H	H	Na [⊕]	
2.117	NO ₂	H	i-C ₃ H ₇	H	H	H	Li [⊕]	
2.118	NO ₂	H	i-C ₃ H ₇	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.119	NO ₂	H	i-C ₃ H ₇	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.120	NO ₂	H	i-C ₃ H ₇	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.121	H	NO ₂	i-C ₃ H ₇	H	H	H	Na [⊕]	
2.122	H	NO ₂	i-C ₃ H ₇	H	H	H	Li [⊕]	
2.123	H	NO ₂	i-C ₃ H ₇	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.124	H	NO ₂	i-C ₃ H ₇	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	M [⊕]	phys. Daten
2.125	H	NO ₂	i-C ₃ H ₇	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.126	H	H	i-C ₃ H ₇	H	H	H	Na [⊕]	
2.127	H	H	i-C ₃ H ₇	H	H	H	Li [⊕]	
2.128	H	H	i-C ₃ H ₇	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.129	H	H	i-C ₃ H ₇	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.130	H	H	i-C ₃ H ₇	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.131	Cl	CCl ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	H	Na [⊕]	
2.132	Cl	CCl ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	H	Li [⊕]	
2.133	Cl	CCl ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.134	Cl	CCl ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.135	Cl	CCl ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.136	F	CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	H	Na [⊕]	
2.137	F	CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	H	Li [⊕]	
2.138	F	CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.139	F	CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.140	F	CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.141	Cl	Cl	C ₆ H ₅	H	H	H	Na [⊕]	
2.142	Cl	Cl	C ₆ H ₅	H	H	H	Li [⊕]	
2.143	Cl	Cl	C ₆ H ₅	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.144	Cl	Cl	C ₆ H ₅	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.145	Cl	Cl	C ₆ H ₅	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.146	Cl	CF ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	Na [⊕]	

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	N [⊕]	phys. Daten
2.147	Cl	CF ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	Li [⊕]	
2.148	Cl	CF ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.149	Cl	CF ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.150	Cl	CF ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.151	NO ₂	H	C ₆ H ₅	H	H	H	Na [⊕]	
2.152	NO ₂	H	C ₆ H ₅	H	H	H	Li [⊕]	
2.153	NO ₂	H	C ₆ H ₅	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.154	NO ₂	H	C ₆ H ₅	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.155	NO ₂	H	C ₆ H ₅	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.156	H	NO ₂	C ₆ H ₅	H	H	H	Na [⊕]	
2.157	H	NO ₂	C ₆ H ₅	H	H	H	Li [⊕]	
2.158	H	NO ₂	C ₆ H ₅	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.159	H	NO ₂	C ₆ H ₅	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.160	H	NO ₂	C ₆ H ₅	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.161	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	Na [⊕]	
2.162	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	Li [⊕]	
2.163	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.164	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.165	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.166	Cl	CCl ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	Na [⊕]	
2.167	Cl	CCl ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	Li [⊕]	
2.168	Cl	CCl ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	M [⊕]	phys. Daten
2.169	Cl	CCl ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.170	Cl	CCl ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.171	F	CF ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	Na [⊕]	
2.172	F	CF ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	Li [⊕]	
2.173	F	CF ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.174	F	CF ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.175	F	CF ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.176	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	Na [⊕]	
2.177	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	Li [⊕]	
2.178	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.179	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.180	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.181	Cl	CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	Na [⊕]	
2.182	Cl	CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	Li [⊕]	
2.183	Cl	CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.184	Cl	CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.185	Cl	CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.186	NO ₂	H	CH ₃	CH ₃	H	H	Na [⊕]	
2.187	NO ₂	H	CH ₃	CH ₃	H	H	Li [⊕]	
2.188	NO ₂	H	CH ₃	CH ₃	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.189	NO ₂	H	CH ₃	CH ₃	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.190	NO ₂	H	CH ₃	CH ₃	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	M [⊕]	phys. Daten
2.191	H	NO ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	Na [⊕]	
2.192	H	NO ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	Li [⊕]	
2.193	H	NO ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.194	H	NO ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.195	H	NO ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.196	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	Na [⊕]	
2.197	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	Li [⊕]	
2.198	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.199	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.200	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.201	Cl	CCl ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	Na [⊕]	
2.202	Cl	CCl ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	Li [⊕]	
2.203	Cl	CCl ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.204	Cl	CCl ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.205	Cl	CCl ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.206	F	CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	Na [⊕]	
2.207	F	CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	Li [⊕]	
2.208	F	CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.209	F	CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.210	F	CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.211	Cl	Cl	CH ₃	H	CH ₃	H	Na [⊕]	
2.212	Cl	Cl	CH ₃	H	CH ₃	H	Li [⊕]	

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	M [⊕]	phys. Daten
2.213	Cl	Cl	CH ₃	H	CH ₃	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.214	Cl	Cl	CH ₃	H	CH ₃	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.215	Cl	Cl	CH ₃	H	CH ₃	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.216	Cl	CF ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	Na [⊕]	
2.217	Cl	CF ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	Li [⊕]	
2.218	Cl	CF ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.219	Cl	CF ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.220	Cl	CF ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.221	NO ₂	H	CH ₃	H	CH ₃	H	Na [⊕]	
2.222	NO ₂	H	CH ₃	H	CH ₃	H	Li [⊕]	
2.223	NO ₂	H	CH ₃	H	CH ₃	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.224	NO ₂	H	CH ₃	H	CH ₃	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.225	NO ₂	H	CH ₃	H	CH ₃	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.226	H	NO ₂	CH ₃	H	CH ₃	H	Na [⊕]	
2.227	H	NO ₂	CH ₃	H	CH ₃	H	Li [⊕]	
2.228	H	NO ₂	CH ₃	H	CH ₃	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.229	H	NO ₂	CH ₃	H	CH ₃	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.230	H	NO ₂	CH ₃	H	CH ₃	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.231	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	Na [⊕]	
2.232	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	Li [⊕]	
2.233	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.234	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	M [⊕]	phys. Daten
2.235	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.236	Cl	CCl ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	Na [⊕]	
2.237	Cl	CCl ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	Li [⊕]	
2.238	Cl	CCl ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.239	Cl	CCl ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.240	Cl	CCl ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.241	F	CF ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	Na [⊕]	
2.242	F	CF ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	Li [⊕]	
2.243	F	CF ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.244	F	CF ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.245	F	CF ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.246	Cl	Cl	H	H	H	CN	Na [⊕]	
2.247	Cl	Cl	H	H	H	CN	Li [⊕]	
2.248	Cl	Cl	H	H	H	CN	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.249	Cl	Cl	H	H	H	CN	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.250	Cl	Cl	H	H	H	CN	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.251	Cl	CF ₃	H	H	H	CN	Na [⊕]	
2.252	Cl	CF ₃	H	H	H	CN	Li [⊕]	
2.253	Cl	CF ₃	H	H	H	CN	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.254	Cl	CF ₃	H	H	H	CN	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.255	Cl	CF ₃	H	H	H	CN	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.256	NO ₂	H	H	H	H	CN	Na [⊕]	

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	M [⊕]	phys. Daten
2.257	NO ₂	H	H	H	H	CN	Li [⊕]	
2.258	NO ₂	H	H	H	H	CN	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.259	NO ₂	H	H	H	H	CN	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.260	NO ₂	H	H	H	H	CN	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.261	H	NO ₂	H	H	H	CN	Na [⊕]	
2.262	H	NO ₂	H	H	H	CN	Li [⊕]	
2.263	H	NO ₂	H	H	H	CN	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.264	H	NO ₂	H	H	H	CN	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.265	H	NO ₂	H	H	H	CN	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.266	H	H	H	H	H	CN	Na [⊕]	
2.267	H	H	H	H	H	CN	Li [⊕]	
2.268	H	H	H	H	H	CN	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.269	H	H	H	H	H	CN	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.270	H	H	H	H	H	CN	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.271	Cl	CCl ₃	H	H	H	CN	Na [⊕]	
2.272	Cl	CCl ₃	H	H	H	CN	Li [⊕]	
2.273	Cl	CCl ₃	H	H	H	CN	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.274	Cl	CCl ₃	H	H	H	CN	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.275	Cl	CCl ₃	H	H	H	CN	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.276	F	CF ₃	H	H	H	CN	Na [⊕]	
2.277	F	CF ₃	H	H	H	CN	Li [⊕]	
2.278	F	CF ₃	H	H	H	CN	1/2 Ca ^{2⊕}	

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	M [⊕]	phys. Daten
2.279	F	CF ₃	H	H	H	CN	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.280	F	CF ₃	H	H	H	CN	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.281	Cl	Cl	H	H	H	CN	Na [⊕]	
2.282	Cl	Cl	H	H	H	CN	Li [⊕]	
2.283	Cl	Cl	H	H	H	CN	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.284	Cl	Cl	H	H	H	CN	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.285	Cl	Cl	H	H	H	CN	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.286	Cl	CF ₃	H	H	H	CN	Na [⊕]	
2.287	Cl	CF ₃	H	H	H	CN	Li [⊕]	
2.288	Cl	CF ₃	H	H	H	CN	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.289	Cl	CF ₃	H	H	H	CN	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.290	Cl	CF ₃	H	H	H	CN	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.291	NO ₂	H	CH ₃	H	H	CN	Na [⊕]	
2.292	NO ₂	H	CH ₃	H	H	CN	Li [⊕]	
2.293	NO ₂	H	CH ₃	H	H	CN	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.294	NO ₂	H	CH ₃	H	H	CN	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.295	NO ₂	H	CH ₃	H	H	CN	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.296	H	NO ₂	CH ₃	H	H	CN	Na [⊕]	
2.297	H	NO ₂	CH ₃	H	H	CN	Li [⊕]	
2.298	H	NO ₂	CH ₃	H	H	CN	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.299	H	NO ₂	CH ₃	H	H	CN	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.300	H	NO ₂	CH ₃	H	H	CN	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	M [⊕]	phys. Daten
2.301	H	H	CH ₃	H	H	CN	Na [⊕]	
2.302	H	H	CH ₃	H	H	CN	Li [⊕]	
2.303	H	H	CH ₃	H	H	CN	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.304	H	H	CH ₃	H	H	CN	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.305	H	H	CH ₃	H	H	CN	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.306	Cl	CCl ₃	CH ₃	H	H	CN	Na [⊕]	
2.307	Cl	CCl ₃	CH ₃	H	H	CN	Li [⊕]	
2.308	Cl	CCl ₃	CH ₃	H	H	CN	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.309	Cl	CCl ₃	CH ₃	H	H	CN	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.310	Cl	CCl ₃	CH ₃	H	H	CN	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.311	F	CF ₃	CH ₃	H	H	CN	Na [⊕]	
2.312	F	CF ₃	CH ₃	H	H	CN	Li [⊕]	
2.313	F	CF ₃	CH ₃	H	H	CN	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.314	F	CF ₃	CH ₃	H	H	CN	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.315	F	CF ₃	CH ₃	H	H	CN	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.316	Cl	Cl	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	Na [⊕]	
2.317	Cl	Cl	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	Li [⊕]	
2.318	Cl	Cl	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.319	Cl	Cl	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.320	Cl	Cl	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.321	Cl	CF ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	Na [⊕]	
2.322	Cl	CF ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	Li [⊕]	

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	M [⊕]	phys. Daten
2.323	Cl	CF ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.324	Cl	CF ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.325	Cl	CF ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.326	NO ₂	H	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	Na [⊕]	
2.327	NO ₂	H	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	Li [⊕]	
2.328	NO ₂	H	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.329	NO ₂	H	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.330	NO ₂	H	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.331	H	NO ₂	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	Na [⊕]	
2.332	H	NO ₂	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	Li [⊕]	
2.333	H	NO ₂	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.334	H	NO ₂	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.335	H	NO ₂	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.336	H	H	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	Na [⊕]	
2.337	H	H	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	Li [⊕]	
2.338	H	H	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.339	H	H	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.340	H	H	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.341	Cl	CCl ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	Na [⊕]	
2.342	Cl	CCl ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	Li [⊕]	
2.343	Cl	CCl ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.344	Cl	CCl ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	M [⊕]	phys. Daten
2.345	Cl	CCl ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.346	F	CF ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	Na [⊕]	
2.347	F	CF ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	Li [⊕]	
2.348	F	CF ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.349	F	CF ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.350	F	CF ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	H	H	H	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.351	Cl	Cl	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	Na [⊕]	
2.352	Cl	Cl	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	Li [⊕]	
2.353	Cl	Cl	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.354	Cl	Cl	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.355	Cl	Cl	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.356	Cl	CF ₃	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	Na [⊕]	
2.357	Cl	CF ₃	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	Li [⊕]	
2.358	Cl	CF ₃	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.359	Cl	CF ₃	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.360	Cl	CF ₃	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	
2.361	NO ₂	H	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	Na [⊕]	
2.362	NO ₂	H	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	Li [⊕]	
2.363	NO ₂	H	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	1/2 Ca ^{2⊕}	
2.364	NO ₂	H	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	NH(CH ₃) ₃ [⊕]	
2.365	NO ₂	H	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ [⊕]	

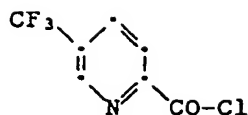
Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	M ⁺	phys. Daten
2.366	H	NO ₂	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	Na ⁺	
2.367	H	NO ₂	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	Li ⁺	
2.368	H	NO ₂	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	1/2 Ca ²⁺	
2.369	H	NO ₂	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	NH(CH ₃) ₃ ⁺	
2.370	H	NO ₂	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ ⁺	
2.371	H	H	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	Na ⁺	
2.372	H	H	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	Li ⁺	
2.373	H	H	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	1/2 Ca ²⁺	
2.374	H	H	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	NH(CH ₃) ₃ ⁺	
2.375	H	H	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ ⁺	
2.376	Cl	CCl ₃	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	Na ⁺	
2.377	Cl	CCl ₃	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	Li ⁺	
2.378	Cl	CCl ₃	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	1/2 Ca ²⁺	
2.379	Cl	CCl ₃	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	NH(CH ₃) ₃ ⁺	
2.380	Cl	CCl ₃	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ ⁺	
2.381	F	CF ₃	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	Na ⁺	
2.382	F	CF ₃	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	Li ⁺	
2.383	F	CF ₃	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	1/2 Ca ²⁺	
2.384	F	CF ₃	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	NH(CH ₃) ₃ ⁺	
2.385	F	CF ₃	C ₆ H ₅	H	H	COOCH ₃	NH(C ₂ H ₅ OH) ₃ ⁺	

H.2.1. Herstellung der Pyridincarbonsäurehalogenide der Formel II

H.2.1.1. Herstellung von 5-Trifluormethylpyridin-2-carbonsäurechlorid

Zu einer Suspension von 22,9 g (0,1 Mol) 5-Trifluormethylpyridin-2-carbonsäure-Kalium-Salz und 10 Tropfen DMF in 250 ml Toluol werden 9,8 ml (0,11 Mol) Oxalylchlorid getropft, wobei die Temperatur auf 40°C ansteigt und eine lebhafte Gasentwicklung einsetzt. Anschliessend wird 2 Stunden bei 40°C gerührt. Die hellbraune Suspension wird danach am Rotavapor eingedampft, mit 250 ml Aether abs. verrührt, filtriert und erneut eingedampft.

Man isoliert 17,8 g (85 %) der Titelverbindung der Formel

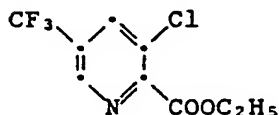


als braunes Oel (Verb. Nr. 3.078).

H.2.1.2. Herstellung von 3-Chlor-5-trifluormethylpyridin-2-carbonsäureethylester

216 g (1 Mol) 2,3-Dichlor-5-trifluormethylpyridin, 16,7 g $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ und 420 ml (3 Mol) Triethylamin werden in 3,3 l Ethanol unter CO -Atmosphäre bei 50 bar und 100°C 14 Stunden gerührt. Anschliessend wird bei 40°C am Rotavapor eingedampft. Die so erhaltene Masse wird mit 2 l Aether verrührt, vom Triethylamin-Hydrochlorid abfiltriert und am Rotavapor eingedampft. Man erhält 245 g eines braunen Oels welches an Kieselgel mit Essigester/Hexan (1:9) gereinigt wird.

Man isoliert 206,8 g (81,6 %) der Titelverbindung der Formel

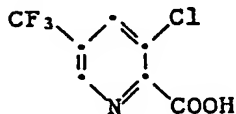


als gelbes Oel (Verb. Nr. 3.005).

H.2.1.3. Herstellung von 3-Chlor-5-trifluormethylpyridin-2-carbonsäure

76 g (0,3 Mol) 3-Chlor-5-trifluormethylpyridin-2-carbonsäureethylester werden mit 165 ml (0,33 Mol) 2N NaOH 6 Stunden gerührt. Die entstandene Lösung wird 2 mal mit Methylenchlorid gewaschen. Die wässrige Lösung wird danach mit Salzsäure 37 % auf pH 1 gestellt und das Produkt abgenutscht und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Man isoliert 65 g (96 %) der Titelverbindung der Formel

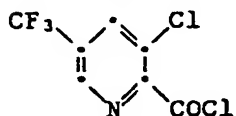


als weisse Kristalle vom Smp. 135°C (Zers.) (Verb. Nr. 3.039).

H.2.1.4. Herstellung von 3-Chlor-5-trifluormethylpyridin-2-carbonsäurechlorid

16,9 g (75 mMol) 3-Chlor-5-trifluormethylpyridin-2-carbonsäure werden in 75 ml Hexan suspendiert. Nach Zugabe von 2 Tropfen DMF werden 7 ml (80 mMol) Oxalylchlorid in 25 ml Hexan zugetropft. Anschliessend wird 4 Stunden bei 50°C gerührt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Die Reaktionslösung wird filtriert und am Rotavapor eingedampft.

Man isoliert 18 g (98 %) der Titelverbindung der Formel



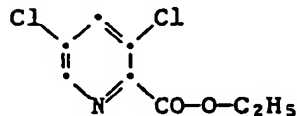
als gelbes Oel (Verb. Nr. 3.073).

Analog zu den vorstehenden Herstellungsverfahren können die Verbindungen der Tabelle 3 synthetisiert werden.

H.2.1.5. Herstellung von 3,5-Dichlorpyridin-2-carbonsäureethylester

250 g (1,3 Mol) 2,3,5-Trichlorpyridin 95 % werden nach der Vorschrift H.2.1.2. umgesetzt und gereinigt.

Man isoliert 147 g (51,5 %) der Titelverbindung als gelbes Oel der Formel

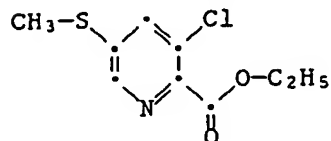


als gelbes Oel (Verb. Nr. 3.139).

H.2.1.6. Herstellung von 3-Chlor-5-methylthio-2-carbonsäure-ethylester

In eine Suspension von 17,9 g (0,16 Mol) Kalium-tert.-butylat und 4,8 g Polyäthylenglykol 1500 in 480 ml Toluol werden bei 25-30°C 8,6 g (0,18 Mol) Methylmercaptan eingeleitet. Anschliessend wird 15 Minuten bei 35°C gerührt. Die entstandene weisse Suspension wird auf -30°C abgekühlt und mit 35,2 g (0,16 Mol) 3,5-Dichlor-pyridin-2-carbonsäure-ethylester versetzt, auf 20-25°C aufwärmen lassen und bei dieser Temperatur 15 Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wird vom Kaliumchlorid abfiltriert und am Rotavapor eingedampft. Man erhält 41 g eines gelben Oels, welches an Kieselgel mit Petrolether/Ether (3:1) gereinigt wird.

Man isoliert 16 g (43,3 %) der Titelverbindung der Formel

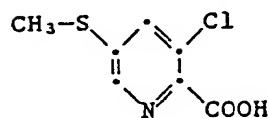


als gelbes Öl (Verb. Nr. 3.018).

H.2.1.7. Herstellung von 3-Chlor-5-methylthiopyridin-2-carbonsäure

22 g (0,095 Mol) 3-Chlor-5-methylthiopyridin-2-carbonsäureethylester werden analog H.2.1.3. umgesetzt und gereinigt.

Man isoliert 18,3 g (94,7 %) der Titelverbindung der Formel

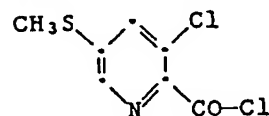


als weisse Kristalle (Verb. Nr. 3.052).

H.2.1.8. Herstellung von 3-Chlor-5-methylthiopyridin-2-carbonsäurechlorid

9,8 g (0,048 Mol) 3-Chlor-5-methylthiopyridin-2-carbonsäure werden in 65 ml Hexan und 25 ml Dichlorethan suspensiert. Nach Zugabe von 2 Tropfen DMF und Aufwärmen auf 55°C werden 4,9 ml (0,055 Mol) Oxalylchlorid zugetropft. Anschliessend wird 4 Stunden bei 55°C gerührt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Die Reaktionslösung wird filtriert und am Rotavapor eingedampft.

Man isoliert 10,6 g (99,5 %) der Titelverbindung der Formel

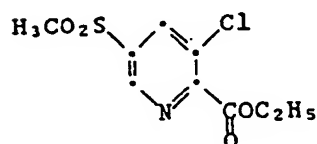


als gelbe, wachsartige Kristalle (Verb. Nr. 3.086).

H.2.2. 3-Chlor-5-methylsulfonyl-pyridin-2-carbonsäure-ethylester

Zu einer Lösung von 16,2 g (70 mMol) 3-Chlor-5-methylthiopyridin-2-carbonsäure-ethylester in 50 ml Dichlormethan werden 44 g (140 mMol) 3-Chlorperbenzoesäure 55 % in 150 ml Dichlormethan so zugetropft, dass die Temperatur 30°C nicht übersteigt. Nach 15 Stunden Rühren bei Raumtemperatur werden zur Vervollständigung der Reaktion nochmals 19 g (70 mMol) 3-Chlorperbenzoesäure 55 % in 75 ml Dichlormethan zur entstandenen Suspension getropft. Anschliessend wird 3 Stunden bei Raumtemperatur ausgerührt. Die weisse Suspension wird mit ca. 200 ml Dichlormethan verdünnt und von der ausgefallenen 3-Chlorbenzoesäure abfiltriert. Die entstandene Lösung wird mit NaHCO₃-Lösung 5 % und mit Wasser gewaschen. Die Lösung wird am Rotavapor eingedampft.

Man isoliert 15,3 g (83 %) der Titelverbindung der Formel:

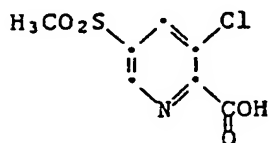


als Kristalle vom Smp. 90-93°C (Verb. Nr. 3.017).

H.2.2.2. 3-Chlor-5-methylsulfonyl-pyridin-2-carbonsäure

Zu einem Gemisch von 55 ml (55 mMol) NaOH 1N und 5,5 ml Ethanol werden 13,2 g (50 mMol) 3-Chlor-5-methylsulfonyl-pyridin-2-carbonsäure-ethylester gegeben, wobei die Temperatur auf 32° C ansteigt. Anschliessend wird 3 Stunden bei Raumtemperatur ausgerührt. Die Lösung wird mit 150 ml H₂O verdünnt, 2x mit Dichlormethan gewaschen und dann bei 0-5° C mit HCl 37 % stark sauer gestellt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit wenig Eiswasser gespült und getrocknet.

Man isoliert 10,4 g (88,3 %) der Titelverbindung der Formel

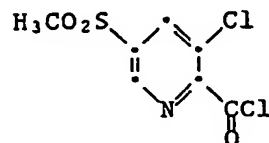


als Kristalle vom Smp. > 150° C (Zers.) (Verb. Nr. 3.051).

H.2.2.3. 3-Chlor-5-methylsulfonyl-pyridin-2-carbonsäurechlorid

9,9 g (42 mMol) 3-Chlor-5-methylsulfonyl-pyridin-2-carbonsäure werden in 100 ml Toluol mit 4,4 ml (60 mMol) Thionylchlorid 2 Stunden am Rückfluss gekocht. Die braune Suspension wird am Rotavapor eingedampft.

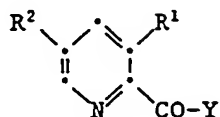
Man isoliert 10,4 g (97,5 %) der Titelverbindung der Formel



als braunes Wachs (Verb. Nr. 3.086).

Tabelle 3

Verbindungen der Formel



Verb. Nr.	R ¹	R ²	Y	phys. Daten
3.001	Cl	Cl	OC ₂ H ₅	Oel
3.002	Cl	H	OC ₂ H ₅	Oel
3.003	H	Cl	OC ₂ H ₅	Fp. 56-58°C
3.004	H	H	OC ₂ H ₅	
3.005	Cl	CF ₃	OC ₂ H ₅	Oel
3.006	NO ₂	H	OC ₂ H ₅	
3.007	H	NO ₂	OC ₂ H ₅	Fp. 89-91°C
3.008	NO ₂	Cl	OC ₂ H ₅	
3.009	CF ₃	H	OC ₂ H ₅	
3.010	H	CF ₃	OC ₂ H ₅	Fp. 43-45°C
3.011	OCH ₃	H	OC ₂ H ₅	
3.012	CN	H	OC ₂ H ₅	
3.013	OCH ₃	Cl	OC ₂ H ₅	
3.014	CN	Cl	OC ₂ H ₅	
3.015	Br	Cl	OC ₂ H ₅	
3.016	SCH ₃	Cl	OC ₂ H ₅	Fp. 77-80°C
3.017	SO ₂ CH ₃	Cl	OC ₂ H ₅	Fp. 90-93°C
3.018	Cl	SCH ₃	OC ₂ H ₅	Oel
3.019	Cl	SOCH ₃	OC ₂ H ₅	
3.020	Cl	SO ₂ CH ₃	OC ₂ H ₅	
3.021	SOCH ₃	Cl	OC ₂ H ₅	
3.022	SO ₂ CH ₃	H	OC ₂ H ₅	
3.023	H	SO ₂ CH ₃	OC ₂ H ₅	
3.024	H	CH ₃	OC ₂ H ₅	Oel
3.025	Cl	F	OC ₂ H ₅	Oel
3.026	H	CF ₃	OC ₂ H ₅	
3.027	F	F	OC ₂ H ₅	
3.028	F	CF ₃	OC ₂ H ₅	
3.029	CF ₃	F	OC ₂ H ₅	
3.030	H	CCl ₃	OC ₂ H ₅	
3.031	CCl ₃	H	OC ₂ H ₅	
3.032	Cl	CCl ₃	OC ₂ H ₅	
3.033	CCl ₃	Cl	OC ₂ H ₅	
3.034	CH ₃	H	OC ₂ H ₅	
3.035	Cl	Cl	OH	Fp. 157°C (Zers.)
3.036	Cl	H	OH	Fp. >125°C (Zers.)
3.037	H	Cl	OH	Fp. 135°C (Zers.)
3.038	H	H	OH	
3.039	Cl	CF ₃	OH	Fp. 135°C (Zers.)
3.040	NO ₂	H	OH	
3.041	H	NO ₂	OH	
3.042	NO ₂	Cl	OH	
3.043	CF ₃	H	OH	Fp. 129-131°C
3.044	H	CF ₃	OH	

EP 0 353 187 A2

Verb. Nr.	R ¹	R ²	Y	phys. Daten
3.045	OCH ₃	H	OH	
3.046	CN	H	OH	
3.047	OCH ₃	Cl	OH	
3.048	CN	Cl	OH	
3.049	Br	Cl	OH	
3.050	SCH ₃	Cl	OH	
3.051	SO ₂ CH ₃	Cl	OH	Fp. >150°C (Zers.)
3.052	Cl	SCH ₃	OH	fest
3.053	Cl	SOCH ₃	OH	
3.054	Cl	SO ₂ CH ₃	OH	
3.055	SOCH ₃	Cl	OH	
3.056	SO ₂ CH ₃	H	OH	
3.057	H	SO ₂ CH ₃	OH	
3.058	H	CH ₃	OH	Fp. >135°C (Zers.)
3.059	Cl	F	OH	Fp. >143°C (Zers.)
3.060	H	CF ₃	OH	
3.061	F	F	OH	
3.062	F	CF ₃	OH	
3.063	CF ₃	F	OH	
3.064	H	CCl ₃	OH	
3.065	CCl ₃	H	OH	
3.066	Cl	CCl ₃	OH	
3.067	CCl ₃	Cl	OH	
3.068	CH ₃	H	OH	
3.069	Cl	Cl	Cl	Fp. 54-56°C
3.070	Cl	H	Cl	fest
3.071	H	Cl	Cl	fest
3.072	H	H	Cl	
3.073	Cl	CF ₃	Cl	Oel
3.074	NO ₂	H	Cl	
3.075	H	NO ₂	Cl	
3.076	NO ₂	Cl	Cl	
3.077	CF ₃	H	Cl	Oel
3.078	H	CF ₃	Cl	Oel
3.079	OCH ₃	H	Cl	
3.080	CN	H	Cl	
3.081	OCH ₃	Cl	Cl	
3.082	CN	Cl	Cl	
3.083	Br	Cl	Cl	
3.084	SCH ₃	Cl	Cl	
3.085	SO ₂ CH ₃	Cl	Cl	
3.086	Cl	SCH ₃	Cl	fest
3.087	Cl	SOCH ₃	Cl	
3.088	Cl	SO ₂ CH ₃	Cl	
3.089	SOCH ₃	Cl	Cl	
3.090	SO ₂ CH ₃	H	Cl	
3.091	H	SO ₂ CH ₃	Cl	
3.092	H	CH ₃	Cl	Oel
3.093	Cl	F	Cl	Oel
3.094	H	CF ₃	Cl	

Verb. Nr.	R ¹	R ²	Y	phys. Daten	
3.095	F	F	Cl		5
3.096	F	CF ₃	Cl		
3.097	CF ₃	F	Cl		
3.098	H	CCl ₃	Cl		
3.099	CCl ₃	H	Cl		
3.100	Cl	CCl ₃	Cl		10
3.101	CCl ₃	Cl	Cl		
3.102	CH ₃	H	Cl		
3.103	Cl	OCH ₃	OC ₂ H ₅		
3.104	Cl	OCH ₃	OH	fest	15
3.105	Cl	OCH ₃	Cl	fest	
3.106	H	OCH ₃	OC ₂ H ₅		
3.107	H	OCH ₃	OH		
3.108	H	OCH ₃	Cl		20
3.109	H	OC ₃ H ₇ (i)	OC ₂ H ₅		
3.110	H	OC ₃ H ₇ (i)	OH		
3.111	H	OC ₃ H ₇ (i)	Cl		
3.112	H	OCH ₃	OCH ₃	Fp. 27-74°C	
3.113	H	SCH ₃	OC ₂ H ₅	Fp. 46-48°C	25
3.114	H	SCH ₃	OH	Fp. 159-160°C	
3.115	H	SCH ₃	Cl	fest	
3.116	Cl	SC ₂ H ₅	OH		
3.117	Cl	SC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅		30
3.118	Cl	SC ₂ H ₅	Cl		
3.119	Cl	SOC ₂ H ₅	OH		
3.120	Cl	SOC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅		
3.121	Cl	SOC ₂ H ₅	Cl		
3.122	Cl	SO ₂ C ₃ H ₇ (i)	OH		35
3.123	Cl	SOC ₃ H ₇ (i)	OH		
3.124	Cl	SC ₃ H ₇ (i)	OH		
3.125	Cl	SO ₂ C ₃ H ₇ (i)	OC ₂ H ₅		
3.126	Cl	SOC ₃ H ₇ (i)	OC ₂ H ₅		40
3.127	Cl	SC ₃ H ₇ (i)	OC ₂ H ₅		
3.128	Cl	SO ₂ C ₃ H ₇ (i)	Cl		
3.129	Cl	SOC ₃ H ₇ (i)	Cl		
3.130	Cl	SC ₃ H ₇ (i)	Cl		45
3.131	Cl	OC ₃ H ₇ (i)	OH		
3.132	Cl	OC ₃ H ₇ (i)	OC ₂ H ₅		
3.133	Cl	OC ₃ H ₇ (i)	Cl		
3.134	SCH ₃	SCH ₃	OC ₂ H ₅	Fp. 60-70°C	
3.135	Cl	Br	OH		50
3.136	Cl	Br	OC ₂ H ₅		
3.137	Cl	Br	Cl		
3.138	Cl	OCH ₃	OCH ₃	Fp. 72-74°C	
3.139	Cl	Cl	COOC ₂ H ₅	Oel	55

F. Formulierungsbeispiele

Beispiel F 1.: Formulierungsbeispiele für Wirkstoffe der Formel I
(% = Gewichtsprozent)

a) Emulsions-
konzentrate

	a)	b)	c)
5	Wirkstoff gemäss Tabelle 1 oder 2	20 %/o	40 %/o
	Ca-Dodecylbenzol- sulfonat	5 %/o	8 %/o
	Ricinusöl-polyethy- lenglykolether (36 Mol EO)	5 %/o	-
10	Tributylphenoyl-poly- ethylenglykolether (30 Mol EO)	-	12 %/o
	Cyclohexanon	-	15 %/o
15	Xylolgemisch	70 %/o	25 %/o

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

b) Lösungen

	a)	b)	c)
20	Wirkstoff gemäss Tabelle 1 oder 2	80 %/o	10 %/o
25	Ethylenglykol-mono- methylether	20 %/o	-
	Polyethylenglykol MG 400	-	70 %/o
30	N-Methyl-2- pyrrolidon	-	20 %/o
	Epoxidiertes Kokosnussöl	-	90 %/o

Die Lösungen sind zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet.

c) Granulate

	a)	b)
35	Wirkstoff gemäss Tabelle 1 oder 2	5 %/o
40	Kaolin	94 %/o
	Hochdisperse Kieselsäure	1 %/o
	Attapulgit	-

Der Wirkstoff wird gelöst, auf den Träger aufgesprüht und das Lösungsmittel anschliessend im Vakuum abgedampft.

d) Stäubemittel

	a)	b)	c)
50	Wirkstoff gemäss Tabelle 1 oder 2	2 %/o	5 %/o
	Hochdisperse Kieselsäure	1 %/o	5 %/o
	Talkum	97 %/o	-
55	Kaolin	-	90 %/o

Durch inniges Vermischen der Trägerstoffe mit dem Wirkstoff erhält man gebrauchsfertiges Stäubemittel.

e) <u>Spritzpulver</u>	a)	b)	
Wirkstoff gemäss Tabelle 1 oder 2	20 %/o	60 %/o	
Na-Ligninsulfonat	5 %/o	5 %/o	5
Na-Laurylsulfat	3 %/o	6 %/o	
Octylphenolpolyethylen-glykolether (7-8 Mol EO)	-	2 %/o	
Hochdisperse Kieselsäure	5 %/o	27 %/o	10
Kaolin	67 %/o	-	

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zur Suspension jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

f) Extruder Granulat

Wirkstoff gemäss Tabelle 1 oder 2	10 %/o	
Na-Ligninsulfonat	2 %/o	
Carboxymethylcellulose	1 %/o	20
Kaolin	87 %/o	

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschliessend im Luftstrom getrocknet.

g) Umhüllungs-Granulat

Wirkstoff gemäss Tabelle 1 oder 2	3 %/o	
Polyethylenglykol (MG 200)	3 %/o	
Kaolin	94 %/o	30

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyäthylenglykol angefeuchtete Kaolin gleichmässig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

h) Suspensions-Konzentrat

Wirkstoff gemäss Tabelle 1 oder 2	40 %/o	
Ethylenglykol	10 %/o	
Nonylphenolpolyethylenglykolether (15 Mol EO)	6 %/o	40
Na-Ligninsulfonat	10 %/o	
Carboxymethylcellulose	1 %/o	
37 %ige wässrige Formaldehyd-Lösung	0,2 %/o	
Silikonöl in Form einer 75 %igen wässrigen Emulsion	0,8 %/o	45
Wasser	32 %/o	

Der fein gemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

B. Biologische Beispiele

Beispiel B 1: Pre-emergente Herbizid-Wirkung

Im Gewächshaus wird unmittelbar nach der Einsaat der Versuchspflanzen in Saatschalen die Erdoberfläche mit einer wässrigen Dispersion der Wirkstoffe, erhalten aus einem 25%igen Emulsionskonzentrat behandelt. Es werden unterschiedliche Aufwandmengen Wirksubstanz/Hektar getestet. Die Saatschalen werden im Gewächshaus bei 22-25° C und 50-70 % relativer Luftfeuchtigkeit gehalten und der Versuch nach 3 Wochen ausgewertet.

Die Herbizidwirkung wird dabei in einem neunstufigen (1 = vollständige Schädigung der Versuchspflanze, 9 = keine Herbizidwirkung an der Versuchspflanze) Boniturschema im Vergleich zur unbehandelten Kontrollgruppe ausgewertet.

Boniturnoten von 1 bis 4 (insbesondere von 1 bis 3) weisen auf eine gute bis sehr gute Herbizidwirkung hin. Boniturnoten von 6 bis 9 (insbesondere von 7 bis 9) weisen auf eine gute Toleranz (insbesondere bei

Kulturpflanzen) hin. Die Testresultate für Verbindung Nr. 1.005 sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4

5	Testpflanze	Aufwandmenge [g/ha]					
		2000	1000	5000	250	125	60
10	Gerste	7	7	9	9	9	9
	Weizen	8	9	9	9	9	9
	Mais	8	9	9	9	9	9
	Sorghum	7	8	9	9	9	9
	Abutilon	1	1	2	2	2	5
	Chenopodium Sp.	1	1	1	1	1	1
15	Solanum nigrum	1	1	1	1	2	3
	Veronica Sp.	1	1	1	1	4	6

20 Beispiel B 2: Post-emergente Herbizid-Wirkung

Eine Anzahl Unkräuter, sowohl monokotyle wie dikotyle, werden nach dem Auflaufen (im 4- bis 6-Blattstadium) mit einer wässrigen Wirkstoffdispersion in einer Dosierung von 250 g bis 2 kg Wirksubstanz pro Hektar auf die Pflanzen gespritzt und diese bei 24°-26°C und 45-60 % relativer Luftfeuchtigkeit gehalten. 15 Tage nach der Behandlung wird der Versuch nach dem in Beispiel B1 beschriebenen Boniturschema ausgewertet.

Die Testresultate für Verbindung 1.005 sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

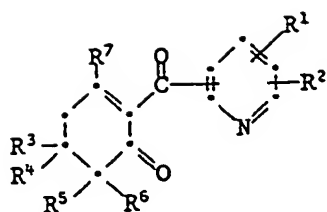
30	Testpflanze	Aufwandmenge [g/ha]			
		2000	1000	5000	250
	Gerste	9	9	9	9
	Weizen	8	9	9	9
35	Mais	8	9	9	9
	Sorghum	7	8	9	9
	Reis (trocken)	7	8	9	9
	Abutilon	1	1	2	3
40	Chenopodium Sp.	1	1	1	2
	Solanum nigrum	1	1	1	2
	Sinapis	2	2	3	3

45 Beispiel B 3: Herbizidwirkung für Wasserreis (paddy)

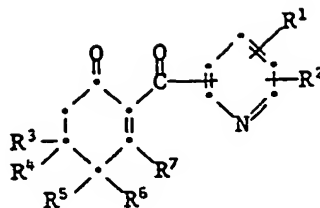
Die Wasserunkräuter Echinochloa crus galli und Monocharia vag. werden in Plastikbechern (60 cm² Oberfläche, 500 ml Volumen) ausgesät. Nach der Saat wird bis zur Erdoberfläche mit Wasser aufgefüllt. 3 Tage nach der Saat wird der Wasserspiegel bis leicht über die Erdoberfläche erhöht (3-5 mm). Die Applikation erfolgt 3 Tage nach der Saat mit einer wässrigen Emulsion der Prüfsubstanzen durch eine Spritzung auf die Gefässe mit einer Aufwandmenge von 60 bis 250 g AS pro Hektar. Die Pflanzenbecher werden dann im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen für die Reisunkräuter aufgestellt, d.h. bei 25°-30°C und hoher Luftfeuchtigkeit. Die Auswertung der Versuche findet 3 Wochen nach Applikation statt. Die Verbindungen gemäss Tabelle 1 schädigen dabei die Unkräuter, nicht aber den Reis.

55 Patentansprüche

60 1. Cyclohexan-1,3-dione der Formel I oder I'



oder



worin

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff; Halogen; Nitro; Cyano; C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkoxy; C₁-C₄-Alkyl-S(O)_n; COR⁸; C₁-C₄-Halogenalkoxy; oder C₁-C₄-Halogenalkyl;

R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl; oder gegebenenfalls bis zu dreifach gleich oder verschieden durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-S(O)_n, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl-S(O)_n oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl;

R⁶ Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl; oder Cyano;

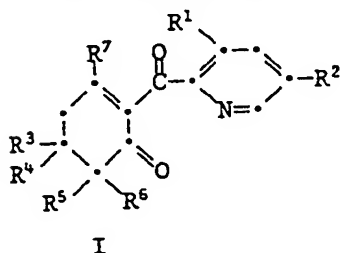
R⁷ OH; oder O[⊖]M[⊕];

R⁸ OH; C₁-C₄-Alkoxy; NH₂; C₁-C₄-Alkylamino; oder di-C₁-C₄-Alkylamino;

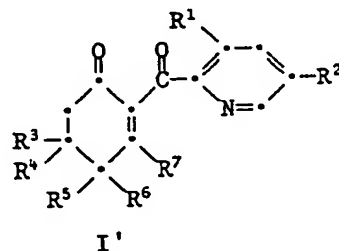
n 0, 1 oder 2;

M[⊕] ein Kationenäquivalent eines Metallions oder eines gegebenenfalls bis zu dreifach durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl-, oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl-gruppen substituierten Ammoniumions bedeutet.

2. Cyclohexandion gemäss Anspruch 1 der Formel I oder I'



oder



worin die Reste R¹ und R² in den Positionen 3 und 5 des Pyridinringes und das Pyridincarbonylsystem über die Position 2 des Pyridinringes gebunden sind.

3. Cyclohexandione der Formel I oder I' worin

R¹ Wasserstoff; Fluor; Chlor; Brom; Nitro; Cyano; Methyl; Trifluormethyl; Trichlormethyl; Methoxy; Methylthio; Methylsulfinyl Methylsulfonyl Carboxy; Carbamoyl; Methoxycarbonyl; oder Ethoxycarbonyl; R² Wasserstoff; Fluor; Chlor; Nitro; Trifluormethyl; Trichlormethyl; Methylthio; Methylsulfinyl; oder Methylsulfonyl;

R³ Wasserstoff; C₁-C₃-Alkyl, Phenyl; Benzyl; oder Chlorphenyl;

R⁴ Wasserstoff; oder Methyl;

R⁵ Wasserstoff; oder Methyl;

R⁶ Wasserstoff; Cyano; Methyl; oder C₁-C₂-Alkoxycarbonyl;

R⁷ OH; oder O[⊖]M[⊕];

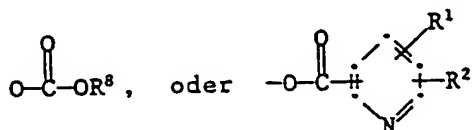
M[⊕] ein Kationenäquivalent des Natrium-, Lithium-, Calcium-, Trimethylammonium- oder Triethanolammoniumions

bedeuten, gemäss Anspruch 1 oder 2.

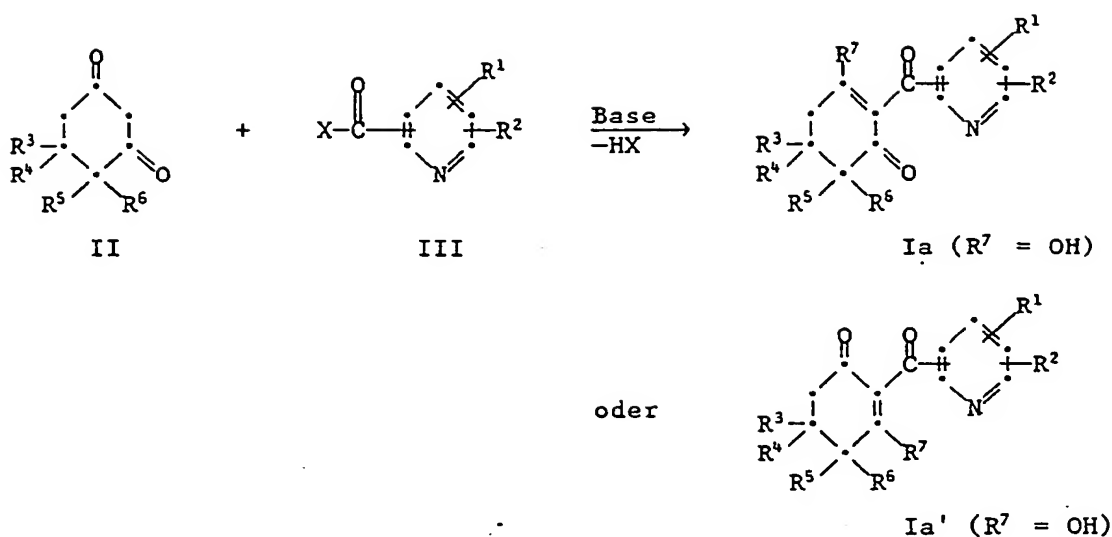
4. 2-(3-Chlor-5-trifluormethyl-pyridin-2-yl-carbonyl)-cyclohex-1-en-1-ol-3-on oder 2-(3-Chlor-5-methylsulfonyl-pyridin-2-yl-carbonyl)-cyclohex-1-en-1-ol-3-on als Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1.

5. Verfahren zur Herstellung von Cyclohexandionenen der Formel I oder I', worin die Reste R¹ bis R⁶ wie in einem der Ansprüche 1 bis 3 definiert sind und R⁷ OH bedeutet, gekennzeichnet durch

a) die Umsetzung von Cyclohexandionenen der Formel II, worin die Reste R³ bis R⁶ wie zuvor definiert sind, mit einem Pyridin der Formel III, worin R¹ und R² wie zuvor definiert sind und X Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom, den Rest

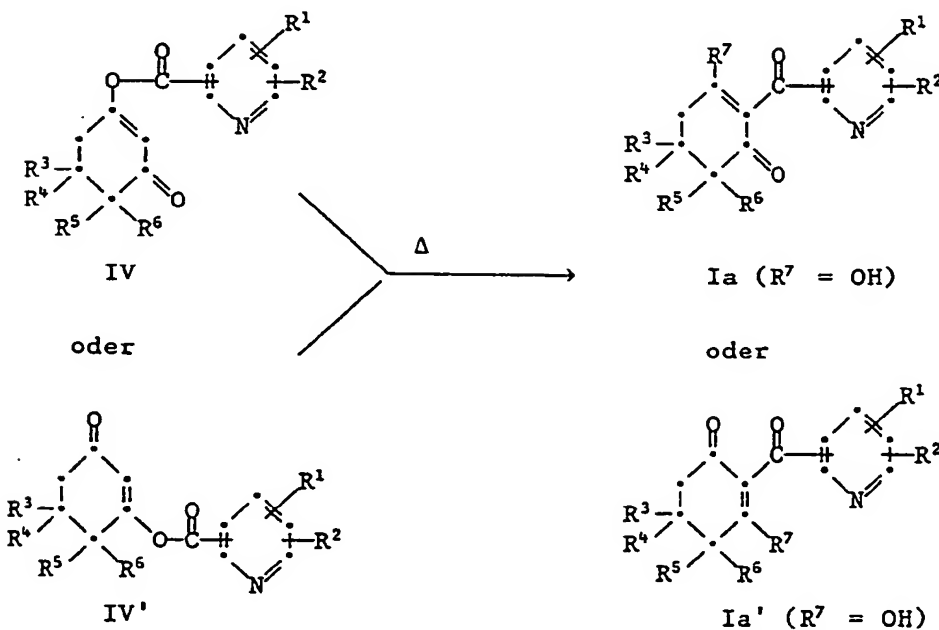


und R⁸ C₁-C₄-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet, in Gegenwart einer Base

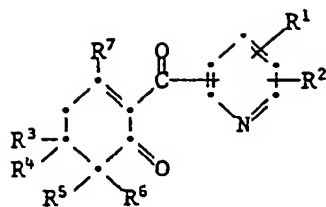
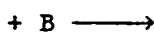


oder

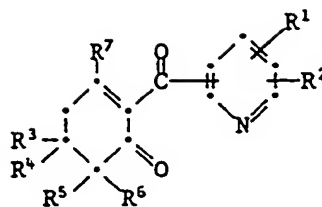
b) die thermische Umlagerung eines Esters der Formel IV oder IV', worin die Reste R¹ bis R⁶ wie zuvor definiert sind



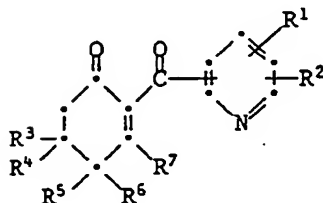
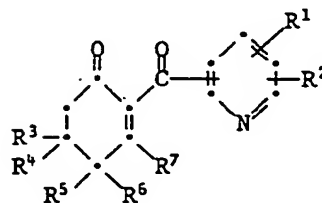
6. Verfahren zur Herstellung von Salzen der Cyclohexandione der Formel I oder I', worin die Reste R¹ bis R⁶ und M wie in einem der Ansprüche 1 bis 3 definiert sind und R⁷ O[⊖]M[⊕] bedeutet, gekennzeichnet durch die Umsetzung eines Cyclohexandions Ia oder Ia', worin R¹ bis R⁶ wie zuvor definiert sind, und R⁷ OH bedeutet mit einer Base V, worin B OH[⊖]M[⊕] und M[⊕] wie zuvor definiert ist

Ia ($R^7 = OH$)

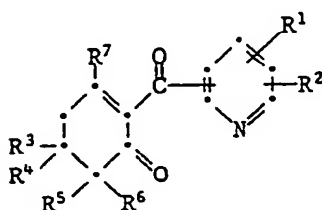
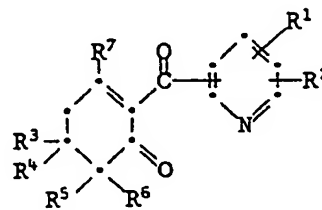
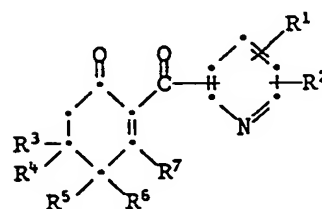
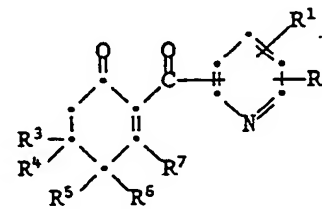
V

Ib ($R^7 = O^{\ominus}M^{\oplus}$)

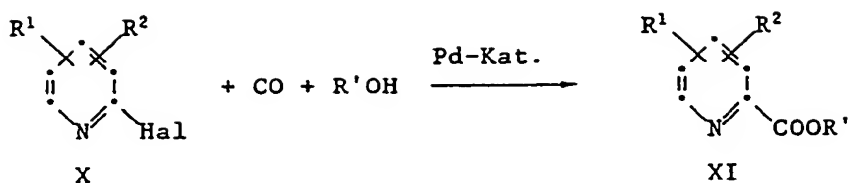
oder

Ia' ($R^7 = OH$)Ib' ($R^7 = O^{\ominus}M^{\oplus}$)

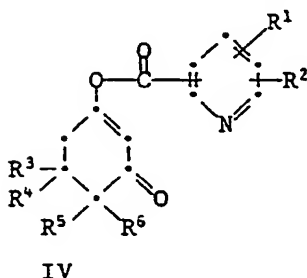
7. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel Ic oder Ic' gemäss Anspruch 1, worin einer oder mehrere der Reste R^1 bis R^6 für C_1 - C_4 -Alkyl- $S(O)_n$ mit $n = 1$ oder 2 steht, und die übrigen Reste wie zuvor definiert sind, gekennzeichnet durch die Oxidation eines Thioethers der Formel Id oder Id', worin der zu oxidierende Rest aus der Gruppe R^1 bis R^6 C_1 - C_4 -Alkyl- $S(O)_n$ mit $n = 0$ bedeutet und die übrigen Reste wie zuvor definiert sind

Id (Thioether mit $n = 0$)OxidationIc (Sulfinyl- oder Sulfonylverbindung mit $n = 1$ oder 2)Id' (Thioether mit $n = 0$)Ic' (Sulfinyl- oder Sulfonylverbindung mit $n = 1$ oder 2)

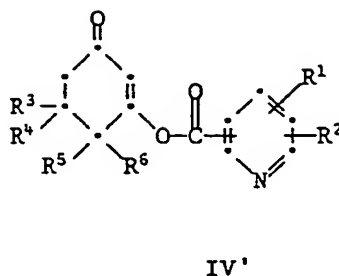
8. Verfahren zur Herstellung von Pyridin-2-carbonsäureestern der Formel XI, worin R^1 und R^2 wie in einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert ist und R' C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet, gekennzeichnet durch die Umsetzung eines Halogenpyridins der Formel X, worin Hal Halogen bedeutet und R^1 und R^2 wie zuvor definiert sind mit Kohlenmonoxid und einem Alkohol $R'OH$ in Gegenwart eines Pd-Katalysators



9. Verbindungen der Formel IV oder IV',

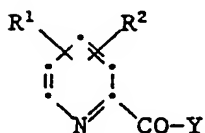


oder



worin die Reste R¹ bis R⁶ wie in einem der Ansprüche 1 bis 3 definiert sind.

10. Picolinsäurederivate der Formel XV



worin

Y OH; C₁-C₄-Alkoxy; oder Halogen; und

R¹ und R² unabhängig voneinander Halogen, Nitro; Cyano; C₁-C₄-Halogenalkyl; C₁-C₄-Alkyl;

C₁-C₄-Alkoxy; oder C₁-C₄-Alkyl-S(O)_n; und

n 0; 1; oder 2;

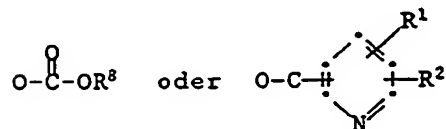
bedeutet,

mit der Massgabe, dass

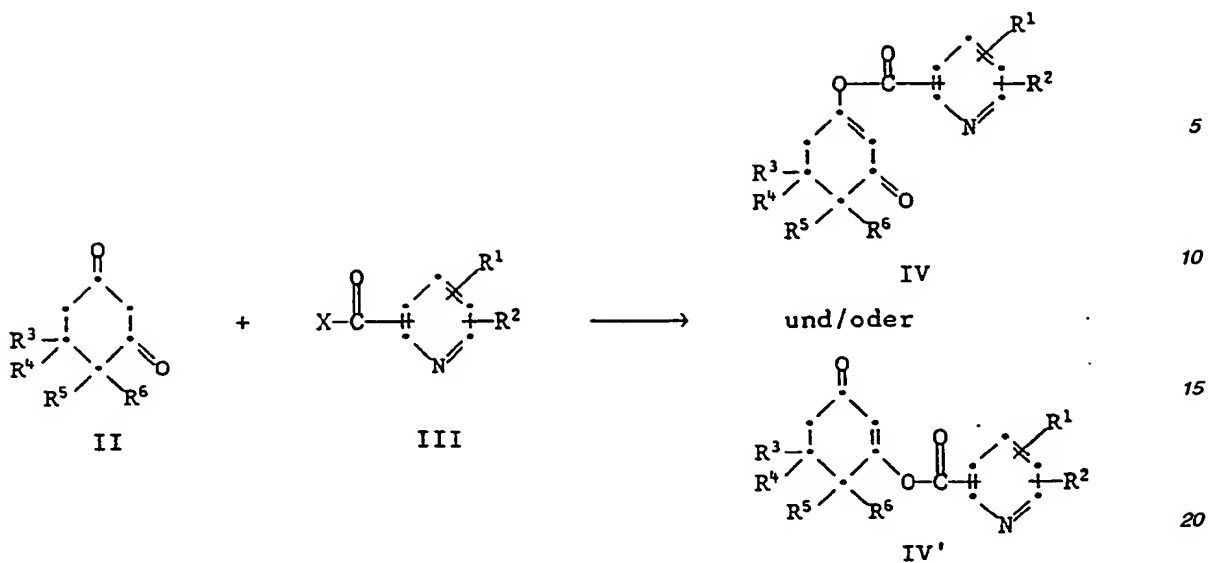
wenn Y Chlor bedeutet und der Rest R¹ in Position 3 und der Rest R² in Position 5 gebunden ist,

R¹ und R² nicht beide zusammen Chlor oder beide zusammen Methyl oder wenn R¹ für Nitro steht R² nicht Methyl bedeutet.

11. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel IV oder IV' gemäss Anspruch 9 durch die O-Acylierung eines Cyclohexandions der Formel II, worin R³ bis R⁶ wie zuvor definiert sind, mit einem Pyridin der Formel III, worin R¹ und R² wie zuvor definiert sind und X Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom, den Rest



und R⁸ C₁-C₄-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet,



12. Herbizides Mittel, enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4 neben weiteren Hilfs- und/oder Trägerstoffen.

13. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1 bis 4 oder ein Mittel gemäss Anspruch 12 auf die zu bekämpfende Pflanze oder deren Lebensraum einwirken lässt.

14. Saatgut gekennzeichnet durch einen herbizid wirksamen Gehalt an einer Verbindung der Formel I gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4.

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 353 187
A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89810543.2

(51) Int. Cl. 5: **C07D 213/61, A01N 43/40,**
C07D 213/50, C07D 213/70,
C07D 213/71, C07D 213/65,
C07D 213/85, C07D 213/78,
C07D 213/79

(22) Anmeldetag: 18.07.89

(30) Priorität: 25.07.88 CH 2825/88
05.01.89 CH 29/89

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.01.90 Patentblatt 90/05

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

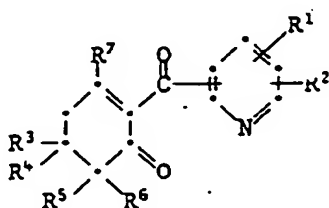
(86) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 31.10.90 Patentblatt 90/44

(71) Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel(CH)

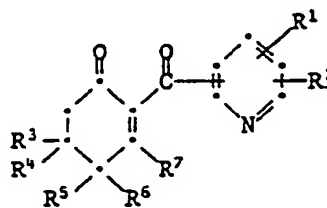
(72) Erfinder: **Brunner, Hans-Georg, Dr.**
Wannenstrasse 14
CH-4415 Lausen(CH)

(54) **Neue Herbizide.**

(57) Die Erfindung betrifft neue, herbizid wirksame Cyclohexandione der Formel I oder I'



oder



worin

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff; Halogen; Nitro; Cyano; C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkoxy; C₁-C₄-Alkyl-S(O)_n; COR⁸; C₁-C₄-Halogenalkoxy; oder C₁-C₄-Halogenalkyl;

R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl; oder gegebenenfalls bis zu dreifach gleich oder verschieden durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-S(O)_n, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl-S(O)_n oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl;

R⁶ Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl; oder Cyano;

R⁷ OH; oder O[⊖]M[⊕];

R⁸ OH; C₁-C₄-Alkoxy; NH₂; C₁-C₄-Alkylamino; oder di-C₁-C₄-Alkylamino;

n 0, 1 oder 2;

M[⊕] ein Kationenäquivalent eines Metallions oder eines gegebenenfalls bis zu dreifach durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl-, oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl-gruppen substituierten Ammoniumions

bedeutet, herbizide Mittel, Verfahren zur Herstellung neuer Verbindungen sowie neue Zwischenprodukte und deren Herstellung.

EP 0 353 187 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 81 0543

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	US-A-4 678 501 (D.T. MANNIG) * Ansprüche *	1,12	C 07 D 213/61 A 01 N 43/40
A	US-A-4 209 532 (T.N. WHEELER) * Anspruch 14 *	1,12	C 07 D 213/50 C 07 D 213/70 C 07 D 213/71
A	EP-A-0 135 191 (STAUFFER) * Ansprüche 1,8 *	1,12	C 07 D 213/65 C 07 D 213/85 C 07 D 213/78
P,X	EP-A-0 316 491 (STAUFFER) * Ansprüche *	1-4,9, 12,13	C 07 D 213/79
P,X	EP-A-0 283 261 (IMPERICAL CHEMICAL INDUSTRIES) * Seite 21, Anspruch 1 *	1,12,13	
Y	HETEROCYCLES, Band 16, Nr. 9, 1981, Seiten 1603-1612; K. ISOBE et al.: "Organopalladium (II) complexes containing carbon-bonded pyridine and picoline as a ligand: preparation, structures, and reactions" * Seite 1604, Zeilen 6-15; Seite 1609, Zeilen 13-23; Seite 1610, Zeilen 1-3 *	8	
Y	TETRAHEDRON LETTERS, Band 25, Nr. 51, 1984, Seiten 5939-5942, Pergamon Press Ltd, GB; R.A. HEAD et al.: "Palladium catalysed synthesis of N and S heterocyclic esters" * Insgesamt *	8	
A	EP-A-0 127 276 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) * Seite 6, Anspruch 1 *	8	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschließdatum der Recherche 22-08-1990	Prüfer DE JONG B.S.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 (01.81) (P0403)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Seite 2

Nummer der Anmeldung

EP 89 81 0543

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 034 917 (FUJIKAWA) * Seite 7, Zeilen 12-23; Seite 11, Zeilen 9-12 *	10	
X	EP-A-0 097 460 (DOW CHEMICAL) * Beispiel 3 *	10	
X	US-A-4 616 087 (S.G. WOOD) * Spalte 2, Abbildung III; Spalte 8, Zeilen 22-23 *	10	
X	DE-A-2 536 202 (SANKYO) * Seite 28, Beispiel 5 *	10	
X	JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, Band 17, Nr. 2, Februar 1974, Seiten 172-181; F.A. FRENCH et al.: "Alpha-(N)-formylheteroaromatic thiosemicarbazones. Inhibition of tumor-derived ribonucleoside diphosphate reductase and correlation with in Vivo antitumor activity" * Seite 179, Scheme IV *	10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22-08-1990	Prüfer DE JONG B.S.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)